UNTERSUCHUNGEN AN DER OBERFLÄCHE VON α-Fe_2O_3

1979

MANFRED RAUSCHER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535722_0042

UNTERSUCHUNGEN
AN DER OBERFLÄCHE VON
α - Fe_2O_3

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Manfred Rauscher
aus München

- 1979 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Boehm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 5. 1979

Diese Arbeit wurde am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm in der Zeit von 1972 bis 1978 ausgeführt.

Herr Professor Dr. H.-P. Boehm stand mir stets mit wertvollen Ratschlägen bei der experimentellen Ausführung und der Niederschrift dieser Arbeit zur Seite.
Dafür gilt ihm mein besonderer Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.1	Allgemeines	1
1.2	Oberflächenchemie	1
2.	Aufgabenstellung	3
3.1	Allgemeine Arbeitsweise	4
3.2	Sorptionsapparatur	4
3.3.1	Adsorptionen aus der flüssigen Phase	6
3.3.2	Adsorptionen aus wässrigen Lösungen	6
3.4	Kohlenstoffanalysen	6
4.	Ausgangssubstanzen	7
4.1	α - Fe_2O_3 I	7
4.2	α - Fe_2O_3 II	7
4.3	α - Fe_2O_3 III	8
4.4	α - Fe_2O_3	8
4.5	Röntgenographische Charakterisierung	8
4.6	Die Morphologie von α - Fe_2O_3 II	9
5.	Adsorption aus wässrigen Lösungen	10
5.1	Reaktion mit Säuren	10
5.2	Reaktion mit Basen	10
5.2.1	Adsorption von NaOH	10
5.2.2	Adsorption von $Ba(OH)_2$	12
5.2.3	Adsorption von Natriumcarbonat	14
5.2.4	Adsorption von Natriumhydrogencarbonat	15
5.2.5	Adsorption von Natriumacetat	16
5.3	Adsorption von Fluorid - Ionen	19
5.4	Adsorption von Cyanid - Ionen	21

Seite

5.5 Reaktion mit Kaliumpermanganat 21
5.6 Sedimentationsverhalten 22
5.7 Diskussion 22
6. Untersuchungen am System α - Fe_2O_3 - Wasser . . . 26
6.1 Adsorptionsisothermen 26
6.2.1 Gravimetrische Bestimmung des H-D-Austausches . . 28
6.2.2 Gravimetrische Bestimmung der Chemisorption von H_2O und D_2O 29
6.3 Analyse des H-D-Austausches durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen an H_2/HD-Gemischen 31
6.4 Diskussion 32
6.4.1 Adsorptionsisothermen 32
6.4.2 Bestimmung der chemisorbierten OH - Gruppen . . . 33
7. Reaktionen mit Alkoholen 35
7.1 Reaktion mit Methanol 35
7.2 Reaktion mit Äthanol 36
7.3 Reaktion mit Cyclohexanol 37
7.4 Reaktion mit Äthylenglykol 39
7.5 Adsorption von Phenol 41
7.6 Diskussion 42
8. Reaktion mit der Kohlenstoffdoppelbindung 44
8.1 Reaktion mit Cyclohexen 44
8.2 Adsorption von 0.01 n Natronlauge an mit Cyclohexanol oder Cyclohexen belegten Proben 45
8.3 α - Fe_2O_3 + NH_3 + Cyclohexen 46
8.4 Adsorption von NH_3 an α - Fe_2O_3 + Cyclohexen . . 47
8.5 Adsorption von Cyclohexanol an einer mit Cyclohexen belegten Probe 48

Seite

8.6 Adsorption von Methanol an einer mit Cyclohexen belegten Probe 49

8.7 Adsorption von Cyclohexanol an α- Fe_2O_3 + NH_3 49

8.8 Diskussion 50

9. Untersuchungen an bifunktionelllen Systemen mit OH - und C=C - Funktionen 51

9.1.1 Reaktion von Allylalkohol mit α- Fe_2O_3 51

9.1.2 Reaktion von α- Fe_2O_3 + Allylalkohol mit ultraviolettem Licht 53

9.1.3 Reaktion von α- Fe_2O_3 + Allylalkohol + Styrol + ultraviolettem Licht 54

9.2 Reaktion mit Furfurylalkohol 55

9.3 Diskussion 56

9.3.1 α - Fe_2O_3 + Allylalkohol 56

9.3.2 α - Fe_2O_3 + Allylalkohol + Styrol 57

9.3.3 α - Fe_2O_3 + Furfurylalkohol 58

10. Reaktionen mit Aminen 59

10.1 Reaktion mit Ammoniak 59

10.2 Reaktion mit Cyclohexylamin 61

10.3 Reaktion mit Anilin 62

10.4 Reaktion mit Triäthylamin 64

10.5 Reaktion mit Trimethylamin 65

10.6 Reaktion mit Pyridin 65

10.7 Diskussion 67

11. Chlorierungsreaktionen 69

11.1 Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff 69

11.2 Chloroform 69

11.3 Reaktion mit Triphenyl-chlor-methan 71

Seite

11.4 Diskussion 72
12. Reaktion mit Cyclohexanthiol 75
13. Reaktion mit Estern 76
13.1 Reaktion mit Essigsäureäthylester 76
13.2 Reaktion mit Essigsäuremethylester 77
13.3 Reaktion von Essigsäureäthylester mit α - Fe_2O_3 + NH_3 78
13.4 Diskussion 79
14. Reaktion mit Stickstoff-di-oxid 81
15. Infrarotspektroskopie 83
15.1 Experimentelles 83
15.2 Katalog der IR - Spektren 94
15.3 Diskussion 95
15.3.1 Apparative Gesichtspunkte 97
15.3.2 IR - Preßlinge 97
15.3.3 Qualität der Spektren, Untergrund, Kontaminationseffekte 97
15.3.4 Die Adsorption von H_2O und D_2O 99
15.3.5 Alkohole 102
15.3.6 Cyclohexen 103
15.3.7 Amine 104
15.3.8 Ester 106
15.3.9 OH - Gruppen 106
16. E S C A 109
16.1 Theorie 109
16.2 Experimentelles 111
16.2.1 Präparation der Proben 112

Seite

16.2.2 Eichmessungen 112
16.2.2.1 Absolutkalibrierung 113
16.2.2.2 Aufladungskalibrierung 113
16.2.3 Spektren 113
16.3 Diskussion der XPS - Spektren 115
16.3.1 Übersichtsspektren von Fe_2O_3 II und Fe_2O_3 III 116
16.3.2 Detailspektren 117
16.3.2.1 Vergleich der 2p - Regionen 117
16.3.2 3s- und 3p - Regionen 118
16.3.3 Chemische Verschiebung bei thermischer Belastung 119
16.4 Strichdiagramm der Peaklagen 124
17. Zusammenfassung 125
Anhang 130
IR - Spektren 131
XPS - Spektren 162
Literaturverzeichnis

1.1 Allgemeines

Die Röntgeninterferenzbilder von Kristallen beweisen die strenge geometrische Ordnung, in der die einzelnen Bestandteile zusammengefügt sind. An der Grenze des Kristalles muß diese Ordnung notwendigerweise verletzt sein: Das Gleichgewicht der Kräfte ist gestört, es kommt, je nach Eigenart des Festkörpers zu ungesättigten Valenzen, nicht kompensierten Ladungen und van der Waals - Kräften. Die Oberfläche besitzt also freie Energie, die zumindest bei ionogenen Substanzen beträchtlich sein muß, und deren Abnahme durch Adsorptionsreaktionen die physikalische Begründung für die mannigfachen Oberflächenphänomene liefert.

1.2 Oberflächenchemie

Tatsächlich ist eine Oberfläche unter normalen Umweltbedingungen immer mit Fremdsubstanzen kontaminiert. Dazu kommt, daß die Oberfläche im Grunde ein Kristallfehler ist, an dem sich nach den Erfahrungen der Festkörperchemie auch noch die Verunreinigungen (bei der Herstellung und dgl.) aus dem Kristall selbst anreichern. Wir sehen uns also einer reichlich problematischen Ausgangsposition für Experimente mit Modellcharakter gegenüber. Folgender Versuch würde wohl die Untersuchung der reinen Oberfläche gestatten: Man bricht im Ultrahochvakuum einen Einkristall und untersucht die Eigenschaften der Bruchfläche. Derart rigoristisch anmutende Bedingungen sind zu fordern, da an LEED - Anordnungen erhaltene Interferenzbilder (1) bereits bei 10^{-6} Torr verwaschen werden oder die Bildung einer neuen Oberflächenstruktur anzeigen. Für die Darstellung einer reinen Oberfläche ist also eine üblich ausgestattete Hochvakuumapparatur nicht mehr ausreichend. Andererseits ist klar, daß der dafür tatsächlich erforderliche Aufwand weder erfüllbar, noch methodisch sinnvoll ist, will man chemische Experimente durchführen, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit beabsichtigt waren.

Natürlich läßt sich Oberflächenchemie vom anderen Extrem her betreiben: Wenn schon Kontamination der normale Zustand der Oberfläche ist, so wird diese eben mehr oder minder belassen und geht als integraler Bestandteil in das Experiment mit ein - für viele praktische

und industrielle Zwecke ein vernünftiger Standpunkt; erfahrungsgemäß können nämlich trotz Kontamination charakteristische chemische Eigenschaften beobachtet werden.
Offensichtlich bestimmen die Rezeptur für die Präparation des Festkörpers, aber auch die Art und die Bedingungen eines Experimentes, die Eigenschaften einer Oberfläche in einem gewissen Maße mit. Der Aussagewert eines Versuches hängt also wesentlich von der detaillierten Charakterisierung des Festkörpers ab.
Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Wahl des mit der Oberfläche in Reaktion tretenden Agens: Es darf natürlich nicht den Festkörper selbst wesentlich verändern, etwa durch teilweises Auflösen, oder dessen Oberfläche z. B. durch nicht überschaubare Kontamination mit seinen Reaktionsprodukten.
Es besteht also aller Anlaß, Ergebnisse und Folgerungen von Oberflächenuntersuchungen kritisch zu betrachten. Ein letzter Gesichtspunkt sei noch erwähnt: Es gibt natürlich nicht so etwas wie eine "Titeroberfläche", die es zuließe, durch Vergleich ein Experiment zuverläßig zu bewerten. Es gibt also nur indirekte Methoden - drei seien genannt:

1) Plausibilität (z. B. darf der Sorptionswert für eine monomolekulare Schicht den Platzbedarf des Adsorptivs im Vergleich zur Größe der Oberfläche nicht überschreiten.)

2) Reproduzierbarkeit

3) Es sollte, wenn möglich, versucht werden, ein Ergebnis durch andere unabhängige Methoden zu bestätigen.

2. Aufgabenstellung

Es sollten die Eigenschaften der Oberfläche von α-Fe_2O_3 untersucht werden. Diese Chemie wird im wesentlichen durch die oberflächenständigen OH-Gruppen und von den durch nichtbedeckte Fe-Ionen dargestellten Lewis-zentren bestimmt. Anzahl und Reaktivität dieser Gruppen sollten näher untersucht werden. Dabei war besonderes Gewicht auf Chemisorptionsreaktionen zu legen.

3.1 Allgemeine Arbeitsweise

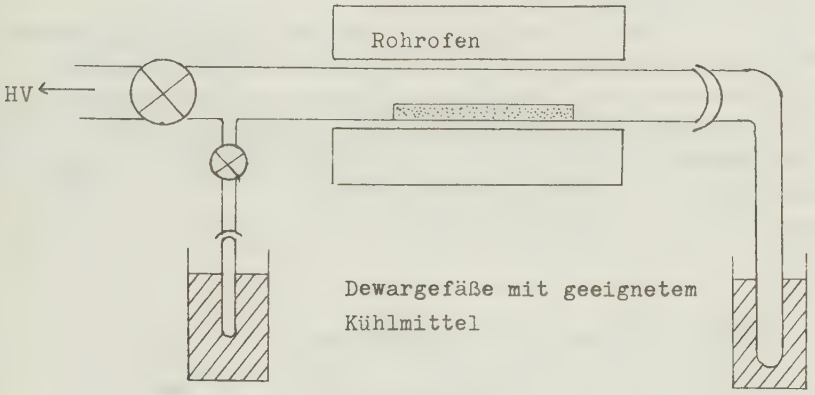
Um den in Kapitel 1.2 dargestellten Schwierigkeiten zu begegnen, wurde auf gleiche und sorgfältige Präparation der Proben Wert gelegt: Sie wurden ca. 1 Woche mit Wasser in einer Soxhlet-Apparatur von löslichen Verunreinigungen getrennt. Jede einzelne Charge wurde vor Verwendung bei 400°C unter 10^{-5} Torr 24 Stunden von flüchtigen Bestandteilen entgast. Die Sorbentien wurden womöglich im großen Überschuß zugegeben, um vollständigen Umsatz sicherzustellen und etwa noch vorhandene Verunreinigungen zu substituieren.

3.2 Sorptionsapparatur

Zur Vorbereitung der Proben und für die Reaktionen aus der Gasphase wurde eine Hochvakuumapparatur benutzt, die mit einer Quecksilberdiffusionspumpe betrieben wurde. Durch ein System aus einem Wasserdruckwächter und einem Quecksilbermanometer im Vorvakuum, die bei Überschreiten kritischer Werte die Diffusionspumpe ausschalteten, wurde ein sicherer Betrieb auch im unbeaufsichtigten Zustand gewährleistet. Die Apparatur wurde zwischen den Kühlfallen und der Probe aus fettfreien Übergangsstücken und Hähnen konstruiert, da handelsübliche Hochvakuumfette trotz ihrer niedrigen Dampfdrucke stets Kontamination der Oberfläche des Eisenoxids hervorriefen. Als Dichtmaterial wurde Fluor-Kautschuk (Viton) und Teflon verwendet.

Der Druck wurde mit einem McLeod-Manometer gemessen, 10^{-5} Torr waren gefordert.

Der für die Reaktionen selbst wichtige Teil der Apparatur ist in der folgenden Zeichnung dargestellt.



Gasadsorptions - Apparatur

Das Adsorptiv, das mit einem geeigneten Trockenmittel versehen war, wurde in der mit einem Hahn versehenen Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff eingefroren und evakuiert. Anschließend wurde das System zur Quecksilberpumpe hin geschlossen, das Adsorptiv aufgetaut und in die andere Falle über die Probe umkondensiert. Lag der Dampfdruck bei Zimmertemperatur weit unterhalb des Atmosphärendruckes, wurde diese Operation nur gelegentlich wiederholt, um die gewünschte Gleichgewichtseinstellung an der Probe zu gewährleisten und etwaige Reaktionsprodukte wie z. B. Wasser abzuziehen. Im übrigen wurde das System seinem Dampfdruck überlassen.

Die eingesetzten Probenmengen betrugen 3-4 g in ca. 2o cm langen Schiffchen.

3.3.1 Adsorptionen aus der flüssigen Phase

Die Reaktionen wurden in der Art einer Feststoffextraktion in einer Soxhlet - Apparatur ausgeführt.
Das vom Reagens feuchte Produkt wurde anschließend einer Hochvakuumbehandlung unterworfen. War die Siedetemperatur des zur Adsorption bestimmten Stoffes zu hoch, wurde er mit einem niedriger siedenden, in Bezug auf die Reaktion inerten Lösungsmittel versetzt und so über die Dampfphase mitgeschleppt. Es waren stets mit P_2O_5 Vorkehrungen gegen die Luftfeuchtigkeit getroffen.
Die eingesetzten Eisenoxidmengen betrugen etwa 2 g.

3.3.2 Adsorptionen aus wässrigen Lösungen

1 - 2 g Eisenoxid wurden in einem Polyäthylen - Fläschchen mit 100 ml der entsprechenden Lösung versetzt und 24 Stunden lang geschüttelt. Der Adsorptionswert ergab sich als Differenz zu einer gleichbehandelten Blindprobe. Zur Analyse, für die aliquote Anteile entnommen wurden, mußte bis zur vollständigen Sedimentation des Eisenoxids abgewartet werden. Nur in Ausnahmefällen, wegen der zusätzlichen Fehlerquellen wurde zentrifugiert.

3.4 Kohlenstoffanalysen

Die Kohlenstoffgehalte der Eisenoxydpräparate wurden durch Verbrennungsanalysen bei ca. 1000° C im Sauerstoffstrom ermittelt. Das entstandene CO_2 wurde durch coulometrische Titation an einem Gerät der Firma Schoeps (CTA5C) bestimmt. Enthielten die Proben andere Elemente, die saure Verbrennungsprodukte lieferten, so wurden geeignete Absorptionsgefäße vorgeschaltet: Schwefeloxide wurden in einer Säule mit Perhydrit - Tabletten (Firmenbezeichnung Merck) absorbiert.

Gegen nitrose Gase diente Tonerde, die mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure getränkt war. Halogene wurden an ca. 650° C heißer Silberwolle absorbiert.

4. Ausgangssubstanzen

Es wurden vier verschiedene Eisenoxide verwendet.

4.1 α - Fe_2O_3 I

wurde aus einem α - FeOOH (Firmenbezeichnung Eisenoxid 1420) der Firma Bayer, Werk Uerdingen gewonnen. Der Hersteller gibt für das Ausgangsprodukt folgende Verunreinigungen an:

wasserlösliche Substanzen	0.2 - 0.3 %
$SO_4^{2\ominus}$	0.17 %
SiO_2	0.06 %
Al_2O_3	1.20 %
TiO_2	0.04 %
BaO	0.7 %
$Cl^{\ominus}$	0.4 %

Die spezifische Oberfläche betrug 13.5 m^2/g.
Dieses Präparat wurde zunächst eine Woche mit heißem Wasser extrahiert, getrocknet und bei 400° C zu α - Fe_2O_3 umgesetzt. Beim Calcinieren könnten weitere Verunreinigungen an die Oberfläche transportiert worden sein. Zur Entfernung wurde nochmals mit Wasser ausgiebig extrahiert. Schließlich wurde das Produkt bei 150° C getrocknet, zermörsert und durch ein Sieb mit 200 µm Maschenweite passiert, um eine gute Durchmischung und eine statistische Verteilung möglicher Inhomogenitäten zu erreichen.
Die Oberfläche wurde durch Stickstoffadsorption nach einem 1 - Punkt - Verfahren mit dem "Areameter" der Firma Ströhlein unter Zugrundelegen eines Platzbedarfs von 16.2 $Å^2$ für die Stickstoffmolekel zu 26.7 m^2/g bestimmt.

4.2 α - Fe_2O_3 II

Dieses Eisenoxid ist eine zweite Charge, hergestellt aus dem gleichen Ausgangsmaterial, wie unter 4.1 beschrieben.

Die spezifische Oberfläche betrug 23.8 m^2/g.

4.3 α - Fe_2O_3 III

Dieses Eisenoxid wurde aus Eisencarbonyl gewonnen. Es ist ein Produkt der Firma BASF. Weitere Angaben fehlen.
Die spezifische Oberfläche betrug 70.3 m^2/g.

4.4 γ-Fe_2O_3

γ- Fe_2O_3 wurde aus einem α- FeOOH (Firmenbezeichnung Eisenoxid 910) der Firma Bayer, Werk Uerdingen, dargestellt.

Firmenanalyse:

Wasserlösliche Salze:	0.2 - 0.3 %
$SO_4^{2\ominus}$	1.3 %
SiO_2	0.03 %
Al_2O_3	0.04 %
TiO_2	0.045 %
BaO	0.02 %

spezifische Oberfläche: 15.5 m^2/g

Das α- FeOOH - Präparat wurde nach ausgiebiger Extraktion mit heißem Wasser bei 280° C im feuchten Wasserstoffstrom reduziert. Es entstand ein schwarzes, ferrimagnetisches, pyrophores Produkt, das sich in Luft in stark exothermer Reaktion zu γ- Fe_2O_3 oxidierte.
Die spezifische Oberfläche betrug 18.5 m^2/g.

4.5 Röntgenographische Charakterisierung

Von sämtlichen Eisenoxiden wurden mit Fe - K_α - Strahlung Pulveraufnahmen nach Debye - Scherer angefertigt. Die Präparate wurden durch Vergleich mit der ASTM - Kartei identifiziert.
Alle auftretenden Interferenzen konnten zugeordnet werden, sodaß die Eisenoxide als röntgenographisch rein zu betrachten sind.
Kontrollmessungen vor und nach einer Hochvakuumbehandlung ergaben

keine Unterschiede. Die Eisenoxide sind also (mit den später zu erläuternden Einschränkungen bei Adsorptionen) unter den in Kap. 3 beschriebenen Bedingungen stabil.

4.6 Die Morphologie von α- Fe_2O_3 II

Die Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die Oberfläche eines für IR - Untersuchungen verwendeten, ohne Zusatzstoffe hergestellten Presslings von α- Fe_2O_3 II. Es sind bis zu 1 μm lange nadelförmige Kristalle zu sehen. Das Eisenoxid hat die Morphologie der Ausgangsverbindung α- FeOOH beibehalten. (2)

5. Adsorptionen aus wäßrigen Lösungen

Die Oberfläche von α- Fe_2O_3 ist hydrophil. Wasser sollte also als Medium für Ionenaustauschreaktionen geeignet sein. Die zur Adsorption angebotenen Ionen müssen allerdings die Konkurrenz des Lösungsmittels überbieten können.

5.1 Reaktionen mit Säuren

Es wurden eingesetzt: 0.01 n Lösungen von HCl, H_2SO_4, $KHSO_4$, NaH_2PO_4, Oxalsäure, Essigsäure.
Sämtliche Säuren lösten die verwendeten Eisenoxidpräparate an. Daraus folgt, daß sie adsorbiert wurden; denn Adsorption von Protonen muß wohl als Minimalbedingung für jede chemische Reaktion eines solchen Systems angesehen werden - quantitative Aussagen, die für die Eigenschaften der Oberfläche relevant wären, konnten nicht gemacht werden.

5.2 Reaktionen mit Basen

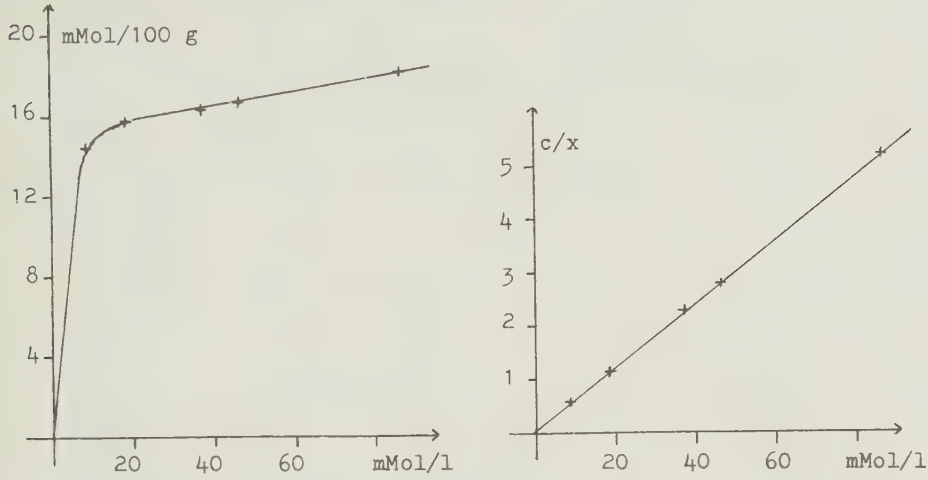
Tritt die Oberfläche eines Eisenoxids mit einer basischen Lösung in Wechselwirkung, so müssen seine sauren Gruppen neutralisiert werden.

5.2.1 Adsorption von NaOH

Die Gleichgewichtslösungen wurden an einer Anordnung aus Glaselektrode und Kalomelelektrode mit 0.05 n Schwefelsäure potentiometrisch titriert. Im übrigen sind die experimentellen Bedingungen unter 3.4 beschrieben.

$$Fe\left|-OH + NaOH \longrightarrow Fe\right|-\overline{O}|^{\ominus}\ Na^{\oplus} + H_2O$$

Adsorptionsisotherme von NaOH an α- Fe_2O_3 I mit Regressions-diagramm nach dem Langmuir - Theorem



Adsorptionsisotherme von NaOH an α- Fe_2O_3 III mit Regressions-diagramm nach dem Langmuir - Theorem

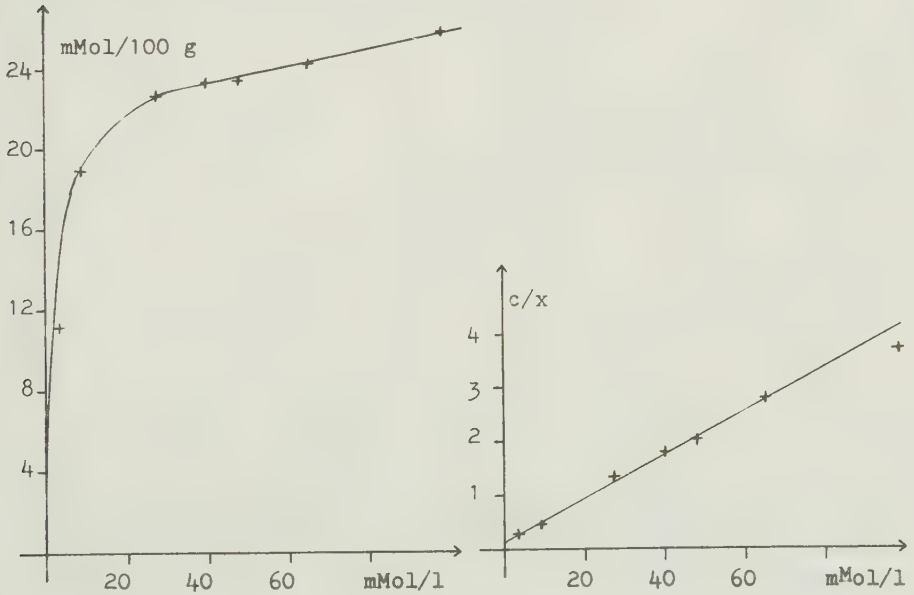


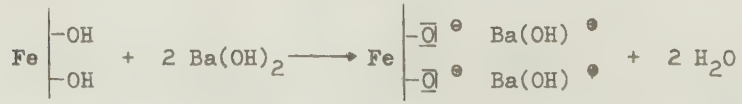
Tabelle Nr.1 Adsorptionswerte von NaOH an α-Fe_2O_3 I + α-Fe_2O_3 III

c = Gleichgewichtskonz. mMol/l	x = adsorb. Menge mMol/100 g	c/x
für α- Fe_2O_3 I		
8.3	14.4	0.58
18.2	15.7	1.16
37.2	16.1	2.31
46.7	16.7	2.80
85.6	18.2	4.70
für α- Fe_2O_3 III		
3.5	11.2	0.25
9.0	19.0	0.47
30.7	22.8	1.35
39.8	23.3	1.72
47.5	23.2	2.04
65.4	24.2	2.70
98.0	25.7	3.70

5.2.2 Adsorption von $Ba(OH)_2$

$Ba(OH)_2$ könnte sowohl äquivalent gemäß

als auch äquimolar, entsprechend



reagieren. Der äquimolare Eintausch ist, solange die Dichte an OH - Gruppen nicht extrem hoch ist, wegen des geringeren sich bildenden Coulomb - Potentials wahrscheinlicher. (3)

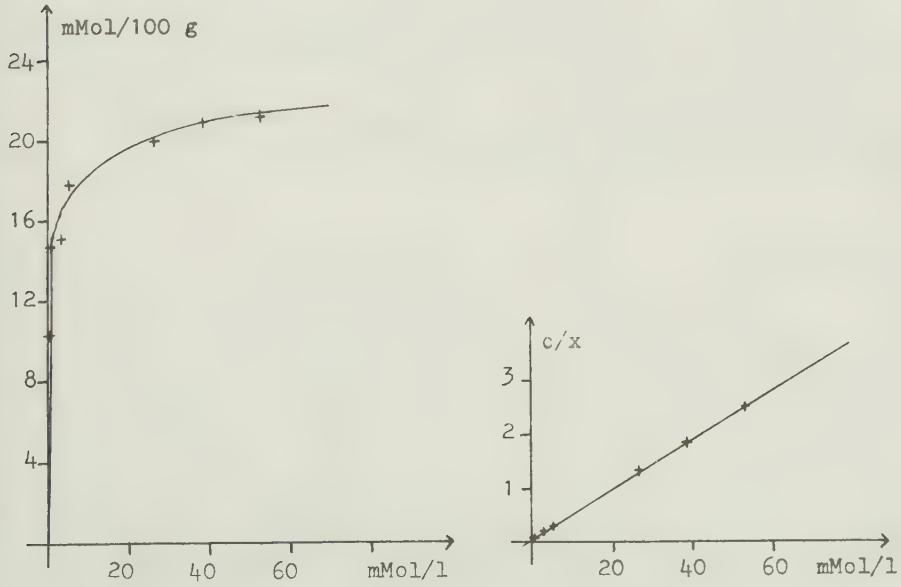
Wegen des starken Absorptionsverhaltens der Bariumhydroxidlösungen gegenüber CO_2 wurde unter Stickstoff titriert mit 0.05 n H_2SO_4.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 2 Adsorptionswerte von $Ba(OH)_2$ an α - Fe_2O_3 I

c = Gleichgewichtskonz. mMol/l	x = adsorb. Menge mMol/100 g	c/x
für α - Fe_2O_3 I		
0.14	10.5	0.01
0.76	14.6	0.05
3.14	15.1	0.21
5.2	17.8	0.29
26.9	19.9	1.35
38.6	20.9	1.85
52.8	21.2	2.49

Adsorptionsisotherme von $Ba(OH)_2$ an α-Fe_2O_3 I mit Regressionsdiagramm nach dem Langmuir - Theorem



5.2.3 Adsorption von Natriumcarbonat

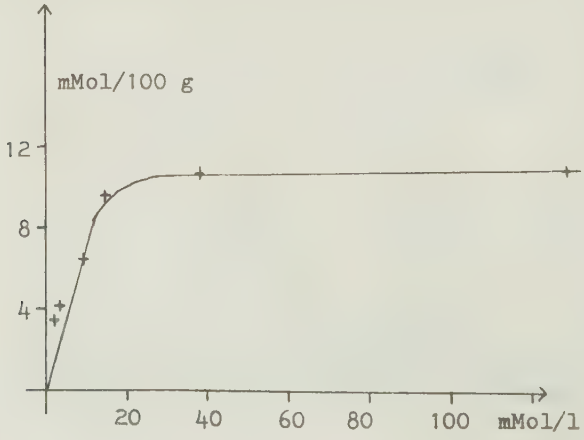
Natriumcarbonat sollte als schwächere Base nur die stark sauren OH - Gruppen erfassen. Es wurde mit 0.05 n H_2SO_4 an einer automatischen Titrationsanlage der Firma Radiometer (Typ SBR2c) direkt titriert. Die Äquivalenzpunkte (für die 1. Stufe p_H = 8.6, für die 2. Stufe p_H = 4.9) wurden durch gleichzeitige Aufzeichnung der Titrationskurven ermittelt. Die Zuverlässigkeit des Meßverfahrens wurde durch eine Kontrolltitration wie unter 5.2.4 beschrieben bestätigt.

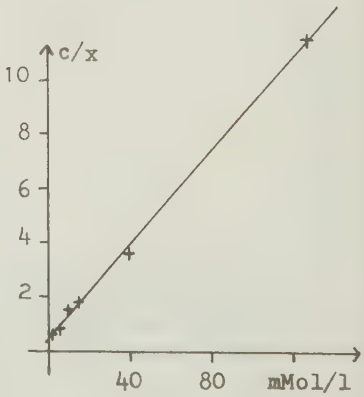
Ergebnisse:

Tabelle Nr. 3 Adsorptionswerte von Na_2CO_3 an α- Fe_2O_3 I

c = Gleichgewichtskonz. mMol/l	x = adsorb. Menge mMol/100 g	c/x
für α- Fe_2O_3 I		
2.0	3.5	0.57
3.3	4.1	0.80
9.3	6.4	1.45
14.95	9.5	1.57
39.0	10.7	3.64
129.8	10.9	11.51

Adsorptionsisotherme von Na_2CO_3 an α- Fe_2O_3 I mit Regressionsdiagramm nach dem Langmuir - Theorem





5.2.4 Adsorption von Natriumhydrogencarbonat

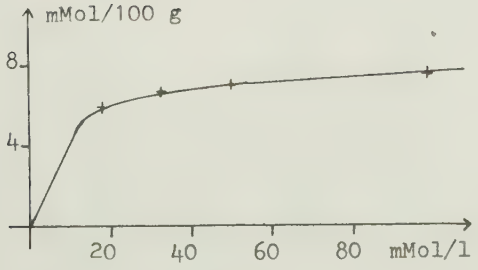
Die direkte Titration mit Säure lieferte nicht die gewünschte Meßgenauigkeit. Es wurde deshalb ein Überschuß an 0.05 n Schwefelsäure vorgelegt, die Probe bis zum Sieden erhitzt, um das restliche CO_2 zu vertreiben, und schließlich mit 0.05 n Natronlauge auf $p_H = 7$ zurücktitriert. Damit wird der Na^+ - Eintausch ermittelt.

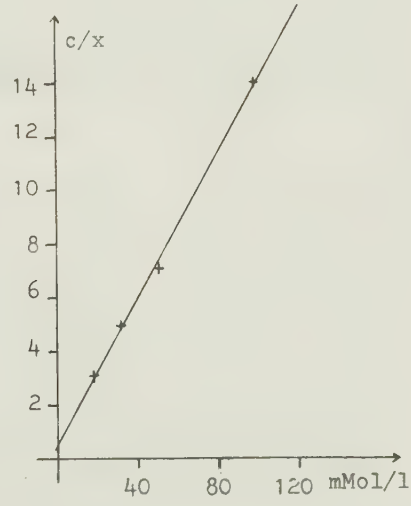
Ergebnisse:

Tabelle Nr. 4 Adsorptionswerte von $NaHCO_3$ an α- Fe_2O_3 I

c = Gleichgewichtskonz. mMol/l	x = adsorb. Menge mMol/100 g	c/x
für α- Fe_2O_3 I		
18.4	5.9	3.12
32.6	6.6	4.94
49.9	7.0	7.13
98.7	7.4	13.94

Adsorptionsisotherme von $NaHCO_3$ an α-Fe_2O_3 I mit Regressionsdiagramm nach dem Langmuir - Theorem





5.2.5 Adsorption von Natriumacetat

Natriumacetat ist eine schwache Base. Die Neutralisationsreaktion gemäß

1) $NaAcO + H_2O \longrightarrow HAcO + NaOH$

$$Fe\left|-OH + NaOH \longrightarrow Fe\right|-\underline{\bar{O}}|^{\ominus}\ Na + H_2O$$

sollte überlagert sein von einer spezifischen Adsorption von Acetationen

2) $$Fe\left|-OH + NaAcO \longrightarrow Fe\right|-AcO + NaOH$$

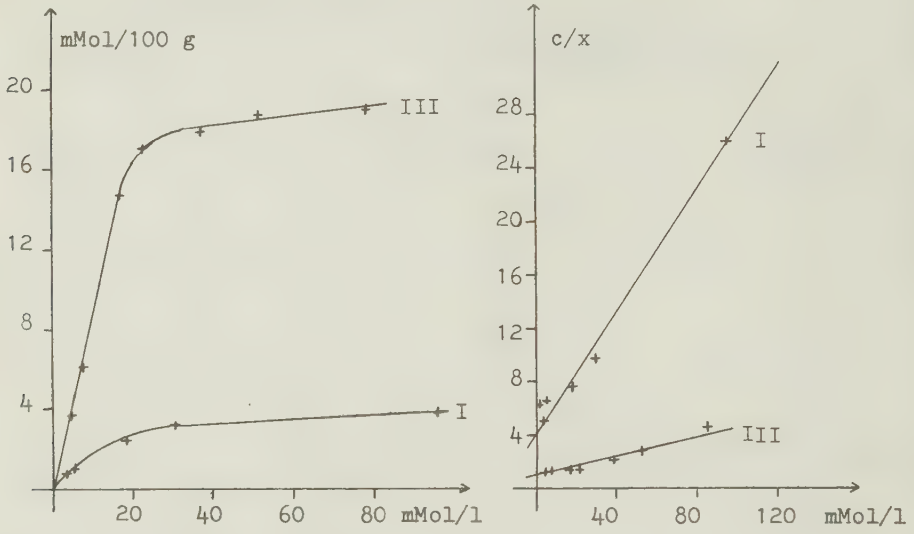
Um die Verhältnisse genauer zu untersuchen, wurden die Acetatlösungen zum Teil über einen stark sauren Kationenaustauscher, zum Teil über einen stark basischen Anionenaustauscher geschickt und auf den berechneten Äquivalenzpunkt titriert. Die Reaktion 1) wird vom Kationenaustauscher nicht erfaßt, da sie im Grunde nur die Verhältnisse in der Austauschersäule vorwegnimmt, Fall 2) jedoch ergibt einen geringeren Säurewert für das Eluat, da NaOH in Wasser umgewandelt wird. Für die Anionenaustauschreaktion gelten analoge Überlegungen. In diesem Fall wird Reaktion 1) erfaßt.
Demnach geben die am Anionenaustauscher erzielten Ergebnisse den Eintausch der Natriumionen wieder, während die Analysen am Kationenaustauscher die Adsorptionswerte für die Acetationen liefern.

Ergebnisse:

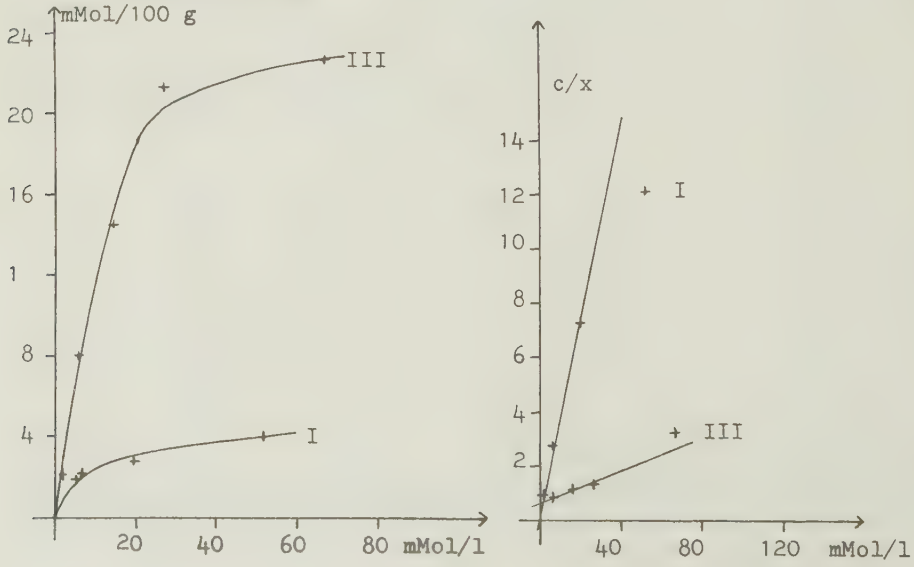
Tabelle Nr. 5 Eintauschwerte von Natriumacetat an α- Fe_2O_3 I und α- Fe_2O_3 III

c = Gleichgewichtskonz. mMol/l	x = adsorb. Menge mMol/100 g	c/x
für α- Fe_2O_3 I Anionenaustausch		
3.4	0.5	6.8
4.4	1.0	4.5
5.1	0.8	6.3
19.0	2.5	7.6
30.8	3.2	9.6
96.0	3.7	26.0
für α- Fe_2O_3 I Kationenaustausch		
5.0	1.8	2.7
5.7	2.2	2.6
20.3	2.8	7.3
52.2	4.0	12.1
für α- Fe_2O_3 III Anionenaustausch		
4.8	3.7	1.3
8.2	6.0	1.4
16.9	14.8	1.2
23.0	16.9	1.4
38.12	17.8	2.1
52.0	18.6	2.8
84.7	18.9	4.5
für α- Fe_2O_3 III Kationenaustausch		
2.1	2.2	0.9
5.9	8.1	0.7
15.0	14.25	1.1
27.6	21.3	1.3
74.8	22.8	3.3

Eintausch von Acetat-Ionen an α- Fe_2O_3 I und α- Fe_2O_3 III
mit Regressionsdiagramm nach dem Langmuir-Theorem



Eintausch von Na^+-Ionen aus NaAco aq an α-Fe_2O_3 I und α- Fe_2O_3 III
mit Regressionsdiagramm nach dem Langmuir-Theorem



5.3 Adsorption von Fluorid - Ionen

Fluorid-Ionen gleichen OH - Ionen in Ladung und Radius. Sie sollten deshalb Austauschreaktionen eingehen können. Außerdem ist das Fluorid - Ion als guter Komplexbildner für Eisen-III-ionen bekannt.

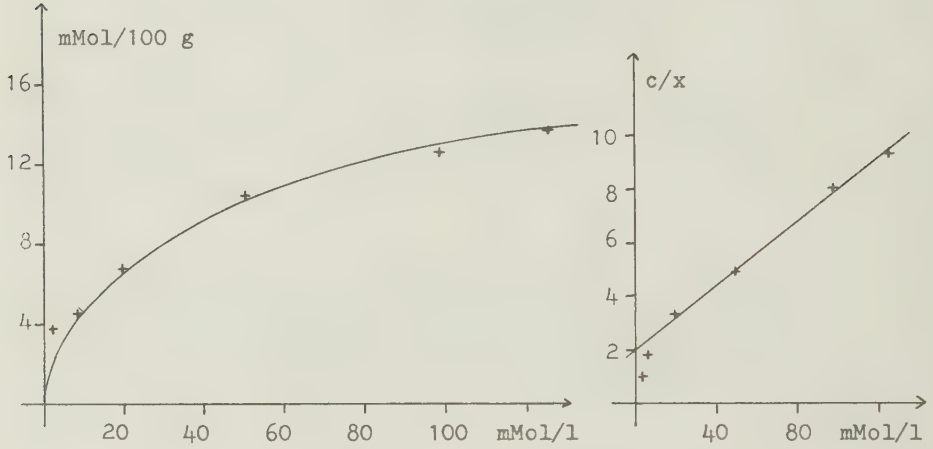
Es wurde potentiometrisch mit einer ionensensitiven LaF_3 - Elektrode gegen eine Hg/Hg_2SO_4 - Elektrode mit einer 0.05 n $La(NO_3)_3$-Lösung(4) titriert. Adsorbiert wurde in neutralen NaF - Lösungen. Der Äquivalenzpunkt wurde mit einer eingestellten NaF - Lösung empirisch ermittelt. Er lag bei 310 mV.
Außerdem war zu untersuchen, ob die Natriumfluorid - Lösung das Eisenoxid nicht durch Komplexbildung angreift. Dies wurde mit einer ca. 1/5 n Lösung untersucht. Die überstehende Lösung wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, abgeraucht und mit KSCN qualitativ auf Eisen-III-ionen untersucht. Die Analyse verlief negativ.

Tabelle Nr. 6 Eintauschwerte von Fluorid-Ionen

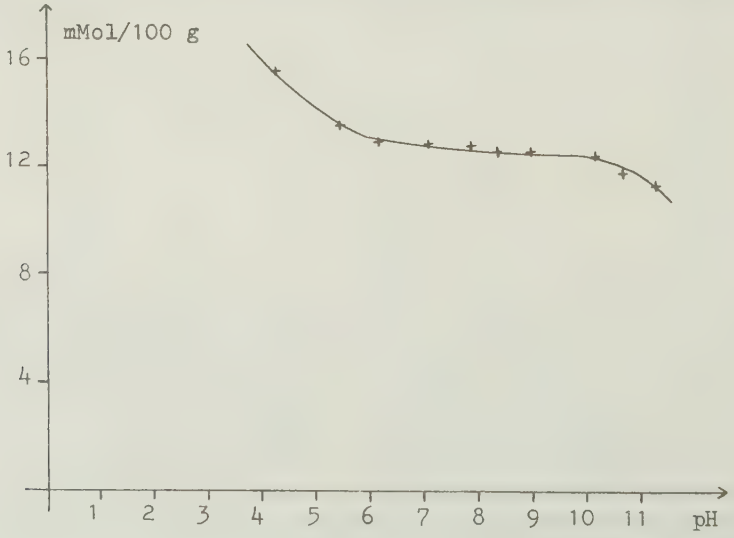
c = Gleichgewichtskonz. mMol/l	x = adsorb. Menge mMol/100 g	c/x
für α - Fe_2O_3 III		
3.6	3.7	1.0
8.4	4.6	1.8
19.6	6.9	3.3
50.9	10.3	4.9
99.0	12.4	8.0
124.9	13.5	9.3

Bei der Substitution von OH - Ionen gegen F - Ionen wird die Lösung basisch. Die freiwerdenden OH - Ionen konkurrieren im Adsorptionsgleichgewicht mit den F - Ionen und vermindern dadurch die Fluorideintauschwerte. Zur genaueren Untersuchung wurden ca. 0.1 n NaF - Lösungen von unterschiedlichen p_H - Werten mit α - Fe_2O_3 geschüttelt. Um den gleichen Fluoridgehalt aller Lösungen zu gewährleisten wurden mit HF angesäuerte Lösungen mit festem NaOH auf den gewünschten p_H - Wert gebracht.

Adsorptionsisotherme von $F^{\ominus}$ an α-Fe_2O_3 III mit Regressionsdiagramm nach dem Langmuir - Theorem



Fluorid - Eintausch an α - Fe_2O_3 III in Abhängigkeit vom pH - Wert
(Tabelle umseitig)



Ergebnisse:

Die Konzentration an Fluorid betrug 102.4 mMol/l. Es wurde α - Fe_2O_3 III verwendet.

Tabelle Nr. 7 Eintauschwerte von $F^{\ominus}$ in Abhängigkeit vom pH - Wert

p_H - Wert	adsorbierte Menge mMol/100 g
4.3	15.5
5.5	13.5
6.2	12.9
7.1	12.8
7.9	12.7
8.3	12.5
9.0	12.5
10.2	12.3
10.7	11.7
11.3	11.2

5.4 Adsorption von Cyanid - Ionen

Das Cyanid - Ion bildet mit Eisen-III-ionen stabile Komplexe. Es war zu prüfen, ob das relativ weiche Cyanid in der Lage ist, die harten oberflächenständigen OH - Gruppen zu substituiren.

α - Fe_2O_3 wurde in Kaliumcyanidlösungen (ohne pH-Korrektur) geschüttelt. Es wurde potentiometrisch an einer Anordnung aus Ag - Elektrode gegen eine Ag/Ag_2SO_4 - Elektrode mit 0.1 n Silbernitratlösung titriert bis zu den beiden Äquivalenzpunkten $[Ag(CN)_2]^{\ominus}$ und AgCN. Der maximale Eintauschwert lag bei einer Gleichgewichtskonzentration von 100 mMol/l bei 1.9 mMol/100 g. Cyanid - Ionen werden also kaum adsorbiert. Sie überbieten jedenfalls nicht die Konkurrenz der durch Hydrolyse von KCN in Wasser entstandenen OH - Ionen.

5.5 Reaktion mit Kaliumpermanganat

Es sollte die Frage geprüft werden, ob an der Oberfläche von α - Fe_2O_3 Fe-II-ionen sitzen, entstanden etwa durch reduzierende Umwelteinflüsse oder durch die Hochvakuumbehandlung.

α- Fe_2O_3 I wurde mit einer neutralen 1/10 n $KMnO_4$ - Lösung geschüttelt. Der Verbrauch an $MnO_4^{\ominus}$ - Ionen wurde mit einer eingestellten 0.05 n $FeSO_4$ - Lösung bestimmt. Wegen deren Luftempfindlichkeit wurden auch Kontrollmessungen mit einer 0.05 n Oxalsäure - Lösung bei 70° C durchgeführt. Die Einwagen betrugen 1.9 g und 2.2 g.

Ergebnis:

Es wurde kein Verbrauch festgestellt. Die Oberfläche des α- Fe_2O_3 war nicht reduziert, $MnO_4^{\ominus}$ - Ionen wurden auch nicht spezifisch adsorbiert.

5.6 Sedimentationsverhalten

Die Proben waren im allgemeinen nach 2 bis 3 Stunden sedimentiert. Eine auffällige Ausnahme bildeten die Proben mit geringem Elektrolytgehalt (bis ca. 0.01 n), bei denen die Sedimentation ca. 24 Std. dauerte. Am deutlichsten war dieser Effekt bei den Proben mit Natriumacetat ausgeprägt, bei denen die Verzögerung auch bei höheren Konzentrationen zu beobachten war.
Die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Probe in destilliertem Wasser war etwa genau so schnell wie die in Lösungen mit höherer Elektrolytkonzentration.

5.7 Diskussion

Für die Adsorption von Basen besteht der Trend, daß die Eintauschwerte umso höher liegen, je stärker die Base ist, womit belegt wird, daß es sich um eine Neutralisationsreaktion handelt. Außerdem stützt die Tatsache der unterschiedlichen Eintauschwerte die Vorstellung, daß die OH - Gruppen sich nicht etwa in stark basische und stark saure Gruppen einteilen lassen, sondern daß offenbar ein weites Spektrum von verschiedenen pK_s - Werten für die OH - Gruppen vorliegt.
Der Vergleich der NaOH - Isotherme mit der $Ba(OH)_2$ - Isotherme bestätigt den äquimolaren Eintauschmechanismus.

Die spezifische Adsorption wurde am Beispiel des Na - Acetat - Eintausches studiert. Die Neutralisationsreaktion übertrifft nur in geringem Maße die Adsorption von Acetationen. Zusammen mit den Beobachtungen des Sedimentationsverhaltens der mit Natriumacetat behandelten Proben läßt dies auf den Aufbau einer diffusen Ionendoppelschicht schließen, die sich im Ergebnis als äquivalenter Eintausch von Na^+- und AcO^--Ionen zu erkennen gibt. Dieser kolloidchemische Effekt ist natürlich an dem feinteiligeren α - Fe_2O_3III stärker ausgeprägt als bei α-Fe_2O_3I.

Für die Fluoridadsorption ergibt sich eine Abhängigkeit der Eintauschwerte vom p_H - Wert. Dies ist plausibel, da die freiwerdenden OH - Ionen natürlich in Konkurrenz zu den Fluorid - Ionen treten, und die Eintauschwerte zurückdrängen. Es stellte sich damit die Frage, ob nicht durch Zugabe von Säure bei konstantem p_H - Wert eingetauscht werden sollte. Dagegen sprach aber, daß, neben dem experimentellen Aufwand (es müßte, um die Konstanz des p_H - Werts zu sichern, unter Schutzgas gearbeitet werden) die Säurezugabe das Experiment entscheidend verändert. Die Säure neutralisiert nicht nur freie OH-Ionen, sondern auch oberflächenständige OH-Gruppen, die in H_2O umgesetzt, leicht zu substituieren sind, während die Rücktauschreaktion kaum durch H^+ - Ionen katalysiert wird. Der Fluorideintauschwert würde damit zu einer Funktion der Säurezugabe, was aber nur dann interessant wäre, wenn durch die Substitution aller OH - Gruppen deren Gesamtzahl damit zu bestimmen wäre. Da diese Reaktionsbedingungen aber sicher im sauren Bereich liegen würden, schied diese Untersuchungsmethode aus.

Der Vergleich der Eintauschwerte von Fluorid zu Cyanid zeigt, daß offenbar nur harte Ionen gegen OH - Gruppen ausgetauscht werden können. (Das Gegenbeispiel Sulfid kann nicht angeführt werden, da Sulfid den Festkörper selbst angreift und damit drastisch andere thermodynamische Bedingungen schafft.) Am Beispiel der harten Permanganat - Ionen, die nicht adsorbiert werden, zeigt sich jedoch, daß die Härte allein kein ausreichendes Kriterium ist.

Den Adsorptionsisothermen wurden Regressionsgeraden nach dem Langmuirtheorem gegenübergestellt:

aus $\frac{x}{x_m} = \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$ ergibt sich durch Umformen (5)

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{b \cdot x_m} + \frac{c}{x_m}$$

(c = Gleichgewichtskonzentration, x = eingetauschte Menge an Adsorptiv, x_m = maximal einzutauschende Menge in einer Monoschicht)
Die Funktion f($\frac{c}{x}$, c) ist also bei Erfüllung der Langmuirbedingungen eine Gerade.
Die aus den Messungen erhaltenen Isothermen weichen mehr oder weniger stark systematisch davon ab. Zwei Gründe sind dafür maßgebend:

1) Bei allen basischen Reagenzien erfolgt spezifische Adsorption, d.h. die stark sauren Gruppen werden bereits bei relativ kleinen Gleichgewichtskonzentrationen neutralisiert (zu steiler Anstieg der Isothermen). Das Langmuirtheorem könnte allenfalls oberhalb dieses Adsorptionsbereiches angewendet werden, aber auch hier sprechen systematische (Punkt 2) wie meßtechnische Gründe dagegen: Im oberen Bereich der Isotherme werden kleine Differenzen(adsorbierte Menge) von verhältnismäßig großen Mengen (hohe Gleichgewichtskonzentration) gemessen, was automatisch größere Meßfehler mit sich bringt.

2) Die Eisenoxidteilchen zeigen ein quasikolloides Verhalten,wie aus den Sedimentationsbeobachtungen hervorgeht. Es kommt offenbar zur Ausbildung einer Ionendoppelschicht, die im Bereich kleiner Konzentrationen die Sedimentation verzögert, während sie bei höherem Elektrolytgehalt so komprimiert wird, daß sie keinen Einfluß mehr hat. Daß in $Ba(OH)_2$ - Lösungen keine Sedimentationsverzögerung beobachtet wurde, stützt diese Vermutung, da die zweiwertigen Bariumionen schon bei sehr kleinen Konzentrationen die Ionendoppelschicht stark komprimieren.

Es stellt sich weiter die Frage nach der Korrelation der Adsorptionswerte zur Anzahl der OH - Gruppen. Die Basenadsorption erfaßt natürlich in erster Linie die sauren OH - Gruppen einer vollständig hydroxylierten Oberfläche. Aus dem oben Erläuterten geht her-

vor, daß eine einfache numerische Korrelation Eintausch = Anzahl der OH - Gruppen ausscheidet. Der Kurvenverlauf gibt einen durch spezifische Reaktionen und durch kolloidchemische Effekte bedingten komplizierteren Reaktionsverlaif wieder, als er durch den Langmuir - ansatz beschrieben wird. Damit erscheint auch die rechnersiche Ermittlung maximaler Eintauschwerte an der Monoschicht aus der Steigung der Regressionsgeraden physikalisch nicht mehr sinnvoll. Angenähert lassen sich die Isothermen als Summe einer Langmuir - Funktion und einer linearen Funktion (im x - c - Diagramm) beschreiben. Die Extrapolation des oberen linearen Kurvenverlaufs auf die Ordinate bildet mit dem Ordinatenabschnitt, je nach Eintauschkapazität des Adsorptivs, die verschieden große Aktivität der OH - Gruppen ab. So erfassen die starken Basen eben alle sauren OH - Gruppen, etwa 16 - 18 mMol/100 g, während sich bei schwächeren Basen Abstufungen ergeben, aus denen sich pK_s - Werte für die sauren OH - Gruppen errechnen ließen. Alles in allem müßte dies jedoch als "Überinterpretation" angesehen werden.

6. Untersuchungen am System α-Fe_2O_3 - Wasser

Die Oberfläche von α-Fe_2O_3 ist hydrophil. Die oberflächenständigen OH-Gruppen lassen sich auf eine dissoziative Adsorption von Wasser zurückführen. (6)

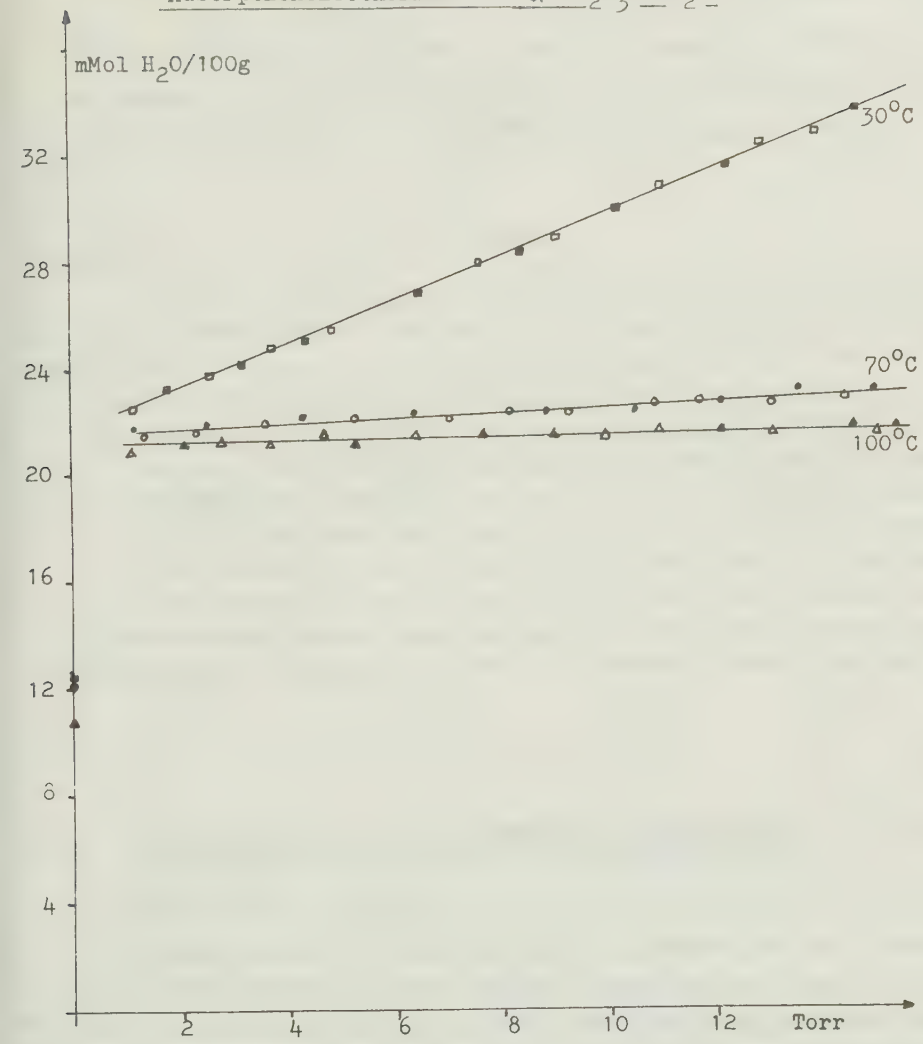
Die Reaktion von Fe_2O_3 mit Wasser ist also das Basisexperiment für die Oberflächenchemie des Eisenoxids.

6.1 Adsorptionsisothermen

Die Adsorption von Wasser an α-Fe_2O_3 wurde an einer elektronischen Mikrowage mit Hochvakuumanschluß (Sartorius 4102) durchgeführt. Drei Proben mit 320.1 mg, 325.7 mg und 315.6 mg wurden bei 400°C entgast. Es wurde auf die Adsorptionstemperatur von 30°C, 70°C und 100°C unter 10^{-5} Torr abgekühlt und das Eisenoxid einem durch die Badtemperatur des Vorratsgefäßes definierten Wasserdampfdruck ausgesetzt.

Ergebnisse:
Die Gewichtsverluste bei der Ausheizprozedur betrugen durchschnittlich 2.7 %.
Die Chemisorption von Wasser erfolgte selbst bei kleinsten Wasserdampfdrucken (unter 10^{-3} Torr) vollständig. Die Adsorption von Wasser läßt sich nur im Bereich der Physisorption beobachten. Adsorption und Desorption sind in diesem Bereich reversibel. Hystereseerscheinungen treten nicht auf. Je höher die Temperatur, desto langsamer stellt sich das Adsorptions- und umso schneller das Desorptionsgleichgewicht ein. Es dauerte je nachdem mehrere Stunden bis mehrere Tage.

Adsorptionsisothermen von α-Fe_2O_3 + H_2O



△ ○ □ = Adsorption

▲ ● ■ = Desorption

Die Desorptionspunkte an der Ordinate wurden bei jeweils 10^{-5} Torr gemessen.

Damit wurden im thermischen Gleichgewicht gefunden:

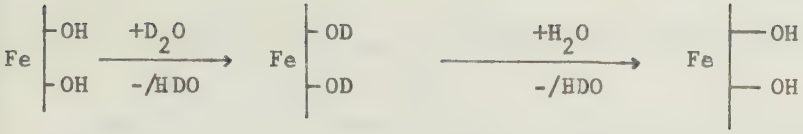
Tabelle Nr. 8 Chemisorptionswerte von H_2O bei verschiedenen Temp.

Ausheiztemperatur °C	Chemisorptionswert (aus dem Desorptionsverlauf) mMol/100g
30	12.6
70	12.2
100	10.8

Der Nullpunkt des Diagramms und die in der obigen Tabelle errechneten Werte ergeben sich aus dem Gewicht der Proben bei 400°C unter 10^{-5} Torr.
Der Nullpunkt des Systems bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur vor der Adsorption (noch unter Hochvakuumbedingungen) ist wegen des beträchtlichen Kontaminationseffekts, der bei der Abkühlung auftritt, nicht sicher zu ermitteln. Die Gewichtszunahme übersteigt eine eventuell erforderliche Korrektur für den Auftrieb um Größenordnungen und ist nicht reproduzierbar. Es ist anzunehmen, daß die Kontamination beim Anbieten von Wasserdampf durch Substitutionsreaktionen wieder zurückgedrängt wird. Die Desorptionswerte sind deshalb prinzipiell zuverlässiger.

6.2.1 Gravimetrische Bestimmung des H - D Austausches (7)

323.1 mg α- Fe_2O_3I wurden bei 400°C ausgeheizt, auf 100°C abgekühlt, Wasser adsorbiert (Partialdruck bei Zimmertemperatur) und bei 100°C im Hochvakuum entgast. Anschließend wurde D_2O bei gleicher Temperatur adsorbiert, wieder im Hochvakuum entgast und nochmals mit H_2O zurückgetauscht. Die Einstellung der Gleichgewichte wurde jeweils durch mehrmaliges Abpumpen des Adsorptivs und erneutes Bedampfen der Probe sichergestellt.



Die zu erwartenden Gewichtsveränderungen gemäß obiger Gleichung wurden an der Mikrowaage verfolgt.

Ergebnis:

Einwage: 323.1 mg

Tabelle Nr.9 H-D Ein- und Rücktausch an α - Fe_2O_3 I

		Gewichtsveränderung µg	H-D-Eintausch mMol OD/1oog	OD/1ooA^{2-}
1.	H⟶D	+ 7o	21.7	4.9
2.	D⟶H	- 67	2o.8	4.7
3.	H⟶D	+ 62	19.2	4.3
4.	D⟶H	- 61	18.9	4.2

6.2.2 Gravimetrische Bestimmung der Chemisorption von H_2O und D_2O

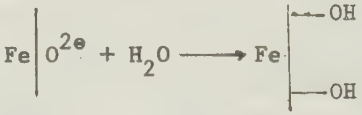
α-Fe_2O_3I wurde bei 4oo°C entgast, bei dieser Temperatur in der Mikrowaage gewogen und sofort dem Dampf von Wasser ausgesetzt. Dann wurde erst auf 1oo°C abgekühlt, im Hochvakuum entgast und nochmals gewogen. Die gleiche Prozedur wurde mit D_2O wiederholt.

Dem Eisenoxid sollte damit schon in seinem hochaktiven Zustand genügend Adsorptiv angeboten werden, um die unerwünschte und

nicht kontrollierbare Kontamination weitgehend zurückzudrängen.

Es wurde dabei zwischen Probe und Mikrowaage ein Kugelkühler geschaltet, um die Konvektion innerhalb der Waage zu unterdrücken und um die Weicheisenteile der Mikrowaage vor dem korrosiven heißen Wasserdampf zu schützen.

Wenn das Eisenoxid bei 400°C vollkommen dehydroxyliert ist, sollte sich die Menge adsorbierten Wassers mit der Anzahl von OH-Gruppen korrelieren lassen.



Einwage: 508.5 mg α-Fe_2O_3 I

Adsorption von H_2O

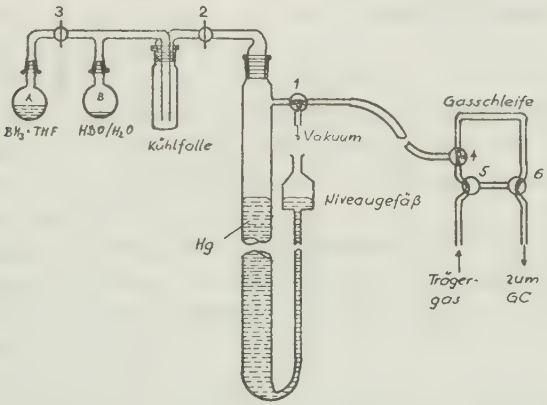
$$1.085 \text{ mg} = \frac{11.7 \text{ mMol } H_2O}{100 \text{ g}} = \frac{23.4 \text{ mMol OH}}{100 \text{ g}} = 5.3 \text{ OH}/100 \text{ Å}^2$$

Adsorption von D_2O

$$1.123 \text{ mg} = \frac{11.0 \text{ mMol } D_2O}{100 \text{ g}} = \frac{22.0 \text{ mMol OD}}{100 \text{ g}} = 5.0 \text{ OD}/100 \text{ Å}$$

6.3 Analyse des H/D - Austausches durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen an H_2/HD - Gemischen

α - Fe_2O_3 II wurde bei 100° C in der Gasadsorptionsapparatur mit D_2O deuteriert. Anschließend wurde mit einer definierten Menge H_2O zurückgetauscht, und das entstandene H_2O/HDO - Gemisch in einer Kühlfalle gesammelt.
Ein aliquoter Anteil wurde in eine Lösung von Diboran in THF eingespritzt und das entstandene H_2/HD - Gemisch an einem Gaschromatographen (Perkin - Elmer F6) nach E. M. Arnett und P. Mc Duggleby (8) analysiert. Das Gasgemisch wurde dabei mit Wasserstoff als Trägergas über eine Aktivkohlesäule geleitet, um etwaige Verunreinigungen zu adsorbieren, und um den HD- vom Luftpeak zu trennen.



HD erscheint wegen seiner größeren Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu H_2 als Peak. Der apparative Aufbau ist aus der Abbildung zu entnehmen.
Als Eichstandard dienten Lösungen von D_2O in H_2O von verschiedener Konzentration.

Tabelle Nr.9a HD-Eintausch an α- Fe_2O_3 I und α- Fe_2O_3 III

	Einw. g	Rücktauschm.H_2O g	aktiver Wasserstoff mMol/100g	Anz.akt.H/100 $Å^2$
Fe_2O_3 II	1.3147	3.6370	17.2	4.3
Fe_2O_3 III	0.5977	2.9399	55.1	4.7

6.4 Diskussion

Ziel dieser Untersuchungen war es, über das Adsorptionsverhalten von H_2O und D_2O die Anzahl der oberflächenständigen OH - Gruppen zu bestimmen. Die Substitution von Wasserstoff durch Deuterium stellt die denkbar schonendste und überschaubarste Bestimmungsmethode dar.
Die Anzahl der bei dieser Untersuchungsmethode gefundenen OH - Gruppen lassen sich nicht direkt mit den aus wässrigen Lösungen erhaltenen Werten vergleichen, da hier die OH - Gruppen im thermischen Gleichgewicht untersucht wurden.

6.4.1 Adsorptionsisothermen

Es ergibt sich im beobachteten Bereich (bei 30 °C bis $p/p_o \sim 0.5$, bei 70 °C bis $p/p_o \sim 0.2$, bei 100 °C bis $p/p_o \sim 0.05$) eine lineare Abhängigkeit zwischen Adsorptions- bzw. Desorptionswerten und dem Gleichgewichtsdruck.
Die Adsorptions- und Desorptionsgeraden wären in einem p/p_o - Diagramm innerhalb der Meßgenauigkeit identisch.
Die Korrelation der einzelnen Geraden zur Anzahl der oberflächenständigen OH - Gruppen und zu der eigentlich verfolgbaren Adsorption in der zweiten Schicht ergibt folgendes Bild: Die Desorptionswerte bei 10^{-5} Torr geben den Chemisorptionseffekt wider. Die doppelten Werte sollten demgemäß unter der Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung der Wassermolekel an jeweils zwei benachbarte OH - Gruppen die Komplettierung der zweiten Schicht anzeigen. Bei den 30 °C - und 70°C - Geraden liegen diese Werte bei $p/p_o = 0.14 \pm 0.2$. Die gute Übereinstimmung bei unterschiedlichen Bedingungen gibt einen Hinweis auf diese spezifische Wechselwirkung. Es fällt auf, daß diese Angaben (bei linearer Extrapolation) auch bei der 100 °C-Geraden übereinstimmen, wenn von den gleichen (höheren) Chemisorptionswerten ausgegangen wird. Es ist daher plausibel, anzunehmen, daß der niedrigere Desorptionswert bei 100°C auf den Abbau von OH - Gruppen hinweist, der im Gleichgewicht mit Wasserdampf natürlich wieder aufgehoben wird.

6.4.2 Bestimmung der chemisorbierten OH - Gruppen

Es zeigte sich, daß die unter Kap. 6.2 und 6.3 beschriebenen Experimente die einzige systematisch korrekte Möglichkeit darstellten, die Anzahl der OH - Gruppen zu bestimmen, da nur bei diesen Messungen die Korrelation zu den Adsorptionswerten eindeutig war.
Die Varianten in Versuchsanordnung und -durchführung sollten den unumgänglichen experimentellen und systematischen Schwierigkeiten und der dadurch entstehenden Unsicherheit bei der Beurteilung der Meßergebnisse Rechnung tragen.
Die experimentellen Probleme ergeben sich vor allem aus der Notwendigkeit, sehr kleine Gewichtsdifferenzen zu messen. (Eine wesentliche Erhöhung der Einwagen ist aus apparativen Gründen ausgeschlossen. Zudem führen beim Messen im 1 μg - Bereich zufällige externe Einflüße wie mechanische Erschütterungen, Netzschwankungen usw. oft zu nicht mehr akzeptablen Anzeigeschwankungen.) Die lange Versuchsdauer, die sich durch die extrem langsame Einstellung der Gleichgewichte ergibt (die Meßdauer für einen Meßpunkt betrug etwa eine Woche) bringt natürlich zusätzliche Risiken und erschwert, zusammen mit den kaum beherrschbaren Kontaminationseffekten, die Beurteilung der Zuverläßigkeit des Experiments. Als einziges Kriterium blieb letztlich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die an drei Varianten überprüft wurde:

1) Reproduzierbarkeit des Meßergebnisses bei Wiederholung des Experiments.
2) Reproduzierbarkeit des Ergebnisses an der gleichen Apparatur bei Variation des Experiments.
3) Reproduzierbarkeit bei Änderung von sowohl Meßgerät wie Meßmethode.

Der H-D-Austausch, wie unter Kap. 6.2.1 beschrieben, ist sicher die systematisch beste und sicherste Methode. Die Tendenz zu immer kleineren Gewichtsdifferenzen ist wohl vor allem auf Kontamination zurückzuführen, die den Anteil an aktiver Oberfläche allmählich verkleinert.

Bei der unter Kap. 6.2.2 dargestellten Methode muß zunächst die ad hoc nicht beweisbare Voraussetzung erfüllt sein, daß die Oberfläche bei 400° C vollständig dehydroxiliert ist. Sie vermeidet zwar sicher besser die Kontamination, bringt aber eine andere Schwierigkeit: Die Weicheisenteile der Waage werden durch den vorgeschalteten Kühler nur ungenügend vor dem heißen Wasserdampf und damit vor Korrosion geschützt. Da die Kühleffizienz wesentlich nur durch eine beträchtliche Verlängerung des Kühlers zu erreichen wäre, die aber wiederum nur andere meßtechnische Schwierigkeiten durch die erforderliche Verlängerung der Aufhängung der Probe mit sich brächte, für diese Meßmethode zu einer allmählichen Beschädigung des Meßgeräts, die sich zwar nach Beendigung des Experiments relativ einfach reparieren läßt, aber natürlich im Prinzip die Vertrauenswürdigkeit von Meßergebnissen beeinträchtigt.
Der unter Kap. 6.3 beschriebene Weg umgeht zwar die an der Mikrowaage auftretenden Probleme, es muß allerdings festgestellt werden, daß die quantitative Gaschromatographie an der Grenze dessen liegt, was an Meßgenauigkeit für die kleinen Effekte zu fordern ist.
Der Wert jedes einzelnen Meßergebnisses ist also nur im Vergleich zu allen anderen zu beurteilen. Die Streuung der Werte spiegelt die experimentellen Schwierigkeiten wieder.

Im thermischen Gleichgewicht ergibt sich eine Besetzungsdichte von 4.9 - 5.3 bei 100°C und bei 30°C bis 70°C eine von 5.6 OH - Gruppen pro 100 $Å^2$.

7. Reaktionen mit Alkoholen

Das Ziel dieser Untersuchungen war, nicht ionische OH-Gruppen mit der Oberfläche in Reaktion zu bringen. Dabei wurde in Analogie zu Untersuchungen an TiO_2 - Präparaten (9) eine Veresterung ausreichend stark saurer OH - Gruppen mit dem Alkohol erwartet.

$$Fe\left|\text{-OH} \quad + \text{R-OH} \longrightarrow \right. Fe\left|\text{-OR} + H_2O\right.$$

7.1 Reaktion mit Methanol

Methanol wurde aus der flüssigen und aus der Gasphase adsorbiert. Um das bei der Reaktion entstehende Wasser abzufangen, wurde Calciumhydrid zugesetzt.

Die Anzahl der Methoxylgruppen wurde nach Zeisel-Vieböck (10) bestimmt. Unabhängig davon wurden die Kohlenstoffgehalte der Proben gemessen.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 10 Adsorptionswerte von Methanol

Reaktionstemp. °C	Entgasungstemp. °C	Gehalt an Methanol mMol/loog		n. Zeisel Anzahl d. Mol. pro 100 Å²
		nach Zeisel	Kohlenstoff	
aus der flüssigen Phase mit α-Fe_2O_3 I				
65	RT	9.8		2.2
65	RT	9.8		2.2
65	45	7.7		1.7
65	45	7.8		1.7
65	7o	7.o		1.6
65	1oo	6.6		1.5
65	12o	6.6		1.5

Reaktionstemp. °C	Entgasungstemp. °C	Gehalt an Methanol mMol/100 g		Anzahl d.Moleküle pro 100 Å^2	
		n.Zeisel	n.C-Anal	n.Zeisel	n.C-Anal.
aus der Gasphase mit α - Fe_2O_3 I					
100	100	6.2	8.6	1.4	1.9
100	100	6.3	10.6	1.4	2.4
100	100		12.5		
aus der Gasphase mit α - Fe_2O_3 III					
100	100	17.4	33.7	1.5	
100	100	14.5	37.6	1.3	

Die Kohlenstoffanalysen korrelieren nicht mit den Methoxyl - Bestimmungen. Offensichtlich kam es auch zu anderen Reaktionen. Zufällige Verunreinigungen scheiden bei der Vielzahl der Messungen aus.

Die Prüfung auf Ameisensäure nach Desorption mit 0.1 n NaOH-Lösung durch Titration mit einer $KMnO_4$ - Lösung verlief negativ. Das Gleiche galt für NMR und massenspektroskopische Untersuchungen. Dafür wurde ebenfalls mit NaOH-Lösung desorbiert, angesäuert und die organische Phase mit Methylenchlorid extrahiert.
Sicher ist, daß Oxidationsreaktionen eine Rolle spielen (Reduktion des Festkörpers, ESCA - Messungen (Kap. 16)). Bei den dabei auftretenden radikalischen Prozessen kam es wahrscheinlich zu keinem einheitlichen Produkt.

7.2 Reaktion mit Äthanol

Äthanol wurde aus der Gasphase adsorbiert. Die Analysen wurden nach Zeisel-Vieböck vorgenommen. (10)

Ergebnis:

Tabelle Nr.: 11 Adsorptionswerte von Äthanol an α - Fe_2O_3

Reaktionstemp. (C°)	Entgasungstemp. (C°)	Gehalt an Äthanol	
		mMol/1oog	Anzahl d_2M. pro 1ooÅ^2
1oo	1oo	5.9	1.3
1oo	1oo	6.2	1.4
1oo	1oo	6.2	1.4

Acetaldehyd mit fuchsinschwefliger Säure, und Essigsäure über eine acedimetrische Analyse des Adsorptivs, konnten nicht nachgewiesen werden.

7.3 Reaktion mit Cyclohexanol

Cyclohexanol wurde als Glied in der Reihe Cyclohexanol-Cyclohexylamin-Cyclohexanthiol untersucht. Es wurden Aufschlüsse erwartet über den Einfluß des organischen Restes auf die Sorptionswerte. Der Cyclohexylring sollte nämlich einerseits keine allzu große sterische Hinderung für die Adsorption erzeugen, selbst jedoch, sei es er läge planar auf der Oberfläche, sei es er stünde vertikal dazu, über Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Reagens und Oberfläche bzw. zwischen den einzelnen Molekülen des Adsorbats zusätzliche Adsorptionsenergie erbringen.

α - Fe_2O_3 I wurde in der flüssigen und in der Gasphase bei 100 °C zur Reaktion gebracht.

Die Sorptionswerte wurden über die Kohlenstoffgehalte ermittelt.

Tabelle Nr. 12 Adsorptionswerte von Cyclohexanol an α- Fe_2O_3 I

Reaktionstemp. (C°)	Entgasungstemp. (C°)	Gehalt an Cyclohexanol	
		mMol/loog	Anzahl d. Moleküle/looÅ^2
aus der flüssigen Phase			
loo	loo	lo.2	2.3
loo	loo	11.5	2.6
loo	loo	11.7	2.6
aus der Gasphase			
loo	loo	12.9	2.9
loo	loo	11.3	2.5
loo	loo	11.o	2.5

α-Fe_2O_3III wurde bei 8o°C in der Gasphase zur Reaktion gebracht. Die Begasungsdauer war 2 Tage. Danach wurde 3 Tage bei 8o°C entgast. Die Sorptionswerte wurden durch Kohlenstoffanalyse bestimmt.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 13 Adsorptionswerte von Cyclohexanol an α- Fe_2O_3 III

Reaktionstemp. (C°)	Entgasungstemp. (C°)	Gehalt an Cyclohexanol	
		mMol C/loog	Anzahl der Moleküle/ looÅ^2
8o	8o	29.o	2.5
8o	8o	27.9	2.4
8o	8o	28.3	2.4

7.4 Reaktion mit Äthylenglykol

Glykol besitzt als zweiwertiger Alkohol zwei reaktive Zentren. Die Adsorption könnte daher sowohl in einer teilweisen Veresterung gemäß

1) $Fe\begin{vmatrix}-OH\end{vmatrix} + CH_2OH - CH_2OH \longrightarrow Fe\begin{vmatrix}-O-CH_2-CH_2-OH\end{vmatrix}$

erfolgen, oder bei günstigem Abstand zweier benachbarter oberflächenständiger OH-Gruppen des Eisenoxids zu einer Ringstruktur gemäß

2) $Fe\begin{vmatrix}-OH\\-OH\end{vmatrix} + CH_2OH-CH_2OH \longrightarrow Fe\begin{vmatrix}-O-CH_2\\-O-CH_2\end{vmatrix}$

führen. Reaktion 2) könnte somit vicinale OH-Gruppen erfassen, die bei der Veresterung mit 1-wertigen Alkoholen aus sterischen Gründen nicht zugänglich sind. Die Entscheidung, welcher der beiden Reaktionswege tatsächlich auftritt, sollte über den Nachweis der noch freien OH-Gruppen nach 1) gefällt werden.

α- Fe_2O_3 I wurde in Glykol auf 100°C erhitzt und das noch feuchte Produkt bei 150°C entgast. Auf die adsorbierte Menge Glykol wurde über Messungen des Kohlenstoffgehaltes der Proben geschlossen.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 14 Adsorptionswerte von Glykol an α - Fe_2O_3 I

mMol/100g Kohlenstoff	Gehalt an Glykol	
	mMol/100 g	Anzahl der Moleküle pro 100 A^2
1. 29.5	14.7	3.3
2. 35.6	17.8	4.0
3. 37.6	18.8	4.2
4. 43.6	21.8	4.8

Die Werte streuen stark, was auf die eigentlich nicht mehr geeignete, durch den hohen Siedepunkt von Glykol von 198°C jedoch geforderte, Ausheiztemperatur zurückgeführt werden muß. Dies bestätigten auch einige hier nicht berücksichtigte Proben, die sich schwarz färbten.

Die Proben 2, 3 und 4 wurden zum Nachweis freier alkoholischer OH-Gruppen mit einer ätherischen Lösung von p-Toluolsulfochlorid umgesetzt, (11)

$$Fe\left|-O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + ClSO_2\text{-}Ph\text{-}CH_3 \xrightarrow{-HCl} Fe\right|-O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Ph\text{-}CH_3$$

mit reinem Äther extrahiert und einer weiteren HV-Behandlung bei 100°C unterworfen. Es wurden erneut die Kohlenstoffgehalte gemessen. Die Differenz ergab den Sorptionswert für den Tosylrest.

Es ist klar, daß dabei systematische Fehler, z. B. Verdrängungsreaktionen von Tosylchlorid oder Reaktionen von Reaktionsprodukten (HCl) nicht ausgeschlossen werden können. Diese Experimente sind daher als Studien zu verstehen, Mehrstufenreaktionen an einer Oberfläche zu verfolgen. Trotzdem sollten sie zumindest die Größenordnung des zu untersuchenden Effekts wiedergibt.

Tabelle Nr. 15 Gehalt an freien alkoholischen OH - Gruppen (Alkoholyse mit Tosylchlorid)

Kohlenstoffgehalt mMol/100g		Differenz zu den Ausgangswerten mMol/100g	Gehalt an Tosylrest	
			mMol/100g	Anzahl der Moleküle/100Å^2
Probe 2	70.5	34.9	5.0	1.1
3	81.2	43.6	6.2	1.4
4	86.0	42.0	6.0	1.3

DasErgebnis von Probe 4 läßt vermuten, daß noch physisorbiertes Glykol auf der Probe war, das bei der Tosylierung abgewaschen wurde.

Zur Prüfung, ob die erwartete Tosylierung tatsächlich stattgefunden hatte, wurde Probe 3 bei 100°C mit Cyclohexylamin bedampft, wieder bei 100°C entgast und nochmals auf seinen Kohlenstoff-Gehalt untersucht. Freies Tosylchlorid sollte mit Cyclohexylamin zum entsprechenden Sulfonamid abreagieren und den Kohlenstoffgehalt der Probe nochmals erhöhen.
Ergebnis:

88.3 mMol C/100 g

Der Kohlenstoffgehalt wurde also praktisch nicht erhöht.

Athylenglykol reagiert offenbar sowohl nach Reaktion 1 wie nach 2. Es liegen etwa 5 - 6 mMol freier OH - Gruppen vor, entsprechend 1.2 Molekeln pro 100 $Å^2$, während etwa 10 mMol Glykol, entsprechend 2.2 Molekeln pro 100 $Å^2$ vollständig verestert werden.

7.5 Adsorption von Phenol

Phenol gehört systematisch nicht mehr zu den Alkoholen. Die Adsorption von Phenol wird jedoch zu Vergleichszwecken in diesem Zusammenhang dargestellt.
Frisch sublimiertes, kristallines Phenol wurde in der Gasphase an α- Fe_2O_3 I und α- Fe_2O_3 III adsorbiert. Der Phenolgehalt der Proben wurde über Kohlenstoffanalysen ermittelt.
Die " rehydroxylierten" Proben wurden vorher bei 100° C mit Wasserdampf behandelt und bei der gleichen Temperatur 24 h entgast.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 16 Adsorptionswerte von Phenol an α-Fe_2O_3 I + α-Fe_2O_3 III

Reaktionstemperatur °C	Entgasungstemperatur °C	Gehalt an Phenol mMol/100 g
α- Fe_2O_3 I		
100	100	0
100	100	1.3
100	100	1.9
rehydroxyliert		
100	100	11.1
100	100	11.1
100	100	11.2
α- Fe_2O_3 III		
100	100	0
rehydroxyliert		
100	100	29.1
100	100	29.2
100	100	29.2

7.6 Diskussion

Bei den Reaktionen mit Alkoholen zeigen sich zwei konkurrierende Reaktionen:

1) Die Veresterung des Alkohols, wie sie qualitativ und quantitativ nach Zeisel bei Äthanol und Methanol nachgewiesen wurde.
2) Eine Reduktion, die offenbar in ihrem Ausmaß vom Redoxpotential des Alkohols abhängt.

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, über den Adsorptionswert von Alkoholen Informationen über Anzahl und Reaktivität von oberflächenständigen OH - Gruppen zu erhalten.

Aus allgemeinen Überlegungen müssen die veresterten OH - Gruppen zu den sauren Zentren gerechnet werden, da durch die Vorbildung der austretenden Gruppe (Wasser) die Reaktion erleichtert, wenn nicht überhaupt erst ermöglicht wird.

Die Adsorptionswerte für Cyclohexanol sind sicher die für die Korrelation geeignetsten, da durch unabhängige Untersuchungen (Kap. 16, ESCA) feststeht, daß Reduktionsreaktionen unter den gewählten Bedingungen noch keine Rolle spielen. Demnach erfaßt die Adsorption etwa die Hälfte der durch H-D-Austausch (Kap. 6) gefundenen oberflächenständigen OH - Gruppen.

Bei Glykol zeigen sich die experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei der Wahl eines Adsorptivs ergeben, dessen Siedepunkt weit über der zulässigen Ausheiztemperatur liegt.

Die im Vergleich zu Cyclohexanol höheren Adsorptionswerte lassen sich unter Berücksichtigung der unternommenen Kontrollexperimente nicht mit Physisorption erklären. Beachtet man, daß die alkoholischen Gruppen am Glykol keinen so sperrigen und hydrophoben Rest tragen, wie die von Cyclohexanol, daß ferner für die zweite OH - Gruppe eines bereits einfach veresterten Glykolmoleküls wegen der hier wirksamen kooperativen Effekte veränderte kinetische Bedingungen gelten, werden die höheren Adsorptionswerte plausibel. Trotzdem ist die Korrelation der Adsorptionswerte zur Zahl der veresterten OH - Gruppen nicht sicher, da Kondensations- und Oxidationsprodukte auf der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden können.

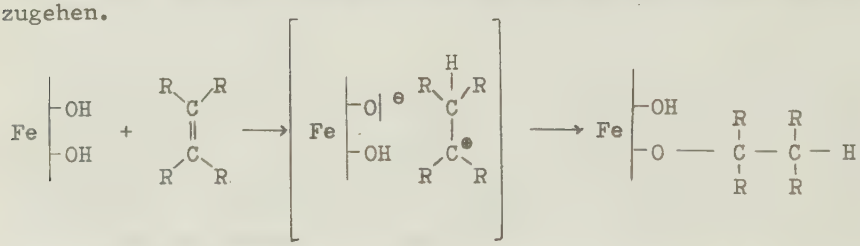
Phenol verhält sich bei der Adsorption ersichtlich anders als Alkohol. Erst in Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren wird Phenol in einer Monoschicht adsorbiert. Der Grund dürfte vor allem in den geringen nukleophilen Eigenschaften der phenolischen OH - Gruppe zu suchen sein, die durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Benzolkerns hervorgerufen werden. Eine spezifische Reaktion ist nur an stark basischen Zentren zu erwarten. (Der pK_s - Wert beträgt 10.0. Phenol bildet z. B. mit Soda noch kein Salz.)

Da eine reine Physisorption bei den experimentellen Bedingungen (100° C Hochvakuum) ausscheidet, wird die Adsorption von Phenol als eine eher unspezifische Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindung mit der hydrophilen Oberfläche interpretiert. Damit werden auch die relativ hohen Adsorptionswerte plausibel.

Als Platzbedarf für die Phenolmolekel errechnet sich unter Annahme einer monomolekularen Schicht übereinstimmend bei beiden Eisenoxiden ein Betrag von 40.0 $Å^2$. (Gromes und Boehm fanden mit BET - Methoden einen Platzbedarf von 40.2 $Å^2$ für Phenol an hydrophilen Oberflächen.)

8. Reaktion mit der Kohlenstoffdoppelbindung

Sowohl die Baseneintauschreaktionen (5.2), als auch die Veresterungsreaktionen (7.) beweisen die Existenz saurer OH-Gruppen. Es sollte untersucht werden, ob ihre elektrophilen Eigenschaften ausreichen, um Reaktionen mit der Kohlenstoffdoppelbindung einzugehen.



Die zu erwartende Oberflächenverbindung ist, wie im Fall der Alkohole, der entsprechende Ester.

8.1 Reaktion mit Cyclohexen

Cyclohexen besitzt eine relativ reaktionsfreudige olefinische Doppelbindung. Es erschien reizvoll, die Ergebnisse mit denen von Cyclohexanol als Adsorptiv zu vergleichen. Außerdem sollte der hohe Kohlenstoffgehalt pro Mol die Kohlenstoffanalyse erleichtern.

Es wurde aus der flüssigen und aus der Gasphase adsorbiert. Das Cyclohexen war gegen Polymerisation mit etwas Hydrochinon stabilisiert.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 17 Adsorptionswerte von Cyclohexen an α- Fe_2O_3 I

Reaktionstemp. (C^o)	Entgasungtemp. (C^o)	Gehalt an Cyclohexen	
		mMol Cyclohexen	Anzahl pro loo A^2
aus der flüssigen Phase			
82	5o	12.o	2.7
82	75	12.o	2.7
82	loo	13.o	2.9
aus der Gasphase			
loo	loo	12.7	2.8
loo	loo	12.4	2.8
loo	loo	13.2	2.9
loo	12o	12.5	2.8

8.2 Adsorption von o.oln Natronlauge an mit Cyclohexanol oder Cyclohexen belegten Proben

Die Adsorptionswerte für Cyclohexen stimmen in etwa mit denen für Cyclohexanol (7.3) überein. In beiden Fällen sollte nach den vermuteten Reaktionsmechanismen das Cyclohexanolat entstanden sein. Im Falle des Cyclohexanols allerdings müßten die sauren, beim Cyclohexen die basischen OH-Gruppen abreagiert haben. Folglich waren unterschiedliche Eintauschwerte für die Adsorption von NaOH-Lösungen mit entsprechend präparierten Proben zu erwarten.

Jeweils ca lg von mit Cyclohexen oder Cyclohexanol belegten Proben wurden mit loo ml 0.01 n NaOH - Lösung geschüttelt.

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 18 Eintauschwerte von 0.01 n NaOH an mit Cyclohexen oder Cyclohexanol belegtem α - Fe_2O_3 I

Gleichgewichtskonzentration mMol/l	Eintauschwert mMol/100 g
1) α - Fe_2O_3 I + Cyclohexen	
9.2	12.3
8.5	12.0
10.3	12.3
2) α - Fe_2O_3 I + Cyclohexanol	
8.5	11.7
9.2	11.3
10.3	11.9

Die Proben unterschieden sich kaum in ihren Eintauschwerten und lagen etwas unterhalb der Adsorptionswerte für unbelegtes Eisenoxid. Daraus läßt sich schließen, daß das Adsorptiv in beiden Fällen desorbiert wurde. Die etwas geringeren Eintauschwerte in Vergleich zu unbelegten α-Fe_2O_3I Proben (5.2.1) können mit einer gewissen Restverunreinigung erklärt werden.

8.3 α- Fe_2O_3 + NH_3 + Cyclohexen

Die Proben wurden wie unter 1o.1 beschrieben präpariert und Cyclohexen aus der Gasphase bei 1oo°C zur Reaktion gebracht und bei der gleichen Temperatur wieder entgast.

Ergebnisse für α-Fe_2O_3 I

Tabelle Nr. 19 Adsorptionswerte von Cyclohexen an mit Ammoniak belegtem α - Fe_2O_3 I

NH_3-Gehalt (mMol/loog)		C-Gehalt (mMol/loog)
vorher	nachher	
1o.3	9.o	0
1o.9	9.7	0
1o.5	9.7	0

Mit NH_3 belegtes α-Fe_2O_3 adsorbiert kein Cyclohexen. Der Ammoniak hat also erwartungsgemäß die stark sauren OH-Gruppen neutralisiert. Damit erscheint der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zumindest in Bezug auf die Natur der aktiven Reaktionszentren bestätigt.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß adsorbierter Ammoniak durch Cyclohexen nicht verdrängt wird.

8.4 Adsorption von NH_3 an α - Fe_2O_3 + Cyclohexen

Mit Cyclohexen belegte Proben (8.1) wurden mit Ammoniak (10.1) belegt. Die Experimente sind also die Umkehrung der unter 8.3 beschriebenen Versuche.
Es wurde ausschließlich aus der Gasphase adsorbiert. Alle Reaktions- und Ausheizprozeduren wurden bei 100° C durchgeführt. Die Analysenverfahren sind in den angegebenen Kapiteln beschrieben.

Tabelle Nr. 20 Adsorptionswerte von Ammoniak an mit Cyclohexen belegtem α- Fe_2O_3 I

	Gehalt an			
	Cyclohexen (mMol/100 g)		NH_3 (mMol/100 g)	Reaktions-
	vorher	nachher		dauer (h)
1)	12.5	5.2	5.1	24
2)	12.8	3.2	5.3	48
3)	-	3.1	6.2	48

An der Probe 3 wurden keine Kontrollmessungen für den anfänglichen Adsorptionswert vorgenommen, um auszuschließen, daß die Desorption von Cyclohexanol nicht bei der Probenentnahme erfolgt.

8.5 Adsorption von Cyclohexanol an einer mit Cyclohexen belegten Probe

Proben wie unter 8.1 beschrieben wurden mit Cyclohexanol (7.3) zur Reaktion gebracht. Es wurde ausschließlich aus der Gasphase adsorbiert. Die Temperatur betrug einheitlich 100° C.

Tabelle Nr. 21 Adsorptionswerte von Cyclohexanol an mit Cyclohexen belegtem α- Fe_2O_3 I

Kohlenstoffgehalt mMol/100 g		Gehalt an	
		Cyclohexen	Cyclohexen + Cyclohexanol
vorher	nachher	mMol/100 g	mMol/100 g
73.8	72.3	12.3	12.1
75.0	76.1	12.5	12.7
75.2	81.4	12.5	13.3

Die Adsorptionswerte wären natürlich nur dann signifikant, wenn die Kohlenstoffgehalte sich wesentlich erhöht hätten. Ob nun überhaupt ein Bruttoumsatz stattgefunden hatte, kann nicht entschieden werden.

8.6 Adsorption von Methanol an einer mit Cyclohexen belegten Probe

Proben wie unter 8.1 beschrieben wurden mit Methanol (7.1) behandelt. Es wurde einheitlich bei 100° C in der Gasadsorptionsapparatur gearbeitet (8.5).
Der Methanolgehalt wurde nach Zeisel bestimmt.
8.6 ist als Kontrollexperiment zu 8.5 zu betrachten, um den Einfluß einer eventuellen sterischen Hinderung zu klären, und um durch eine unabhängige Methode den Adsorptionswert für den Alkohol zu bestimmen.

Tabelle Nr. 22 Adsorptionswerte von Methanol und Cyclohexen an mit Cyclohexen belegtem α- Fe_2O_3 I

Gehalt an				
Kohlenstoff mMol/100 g		Methanol n. Zeisel mMol/100 g	Cyclohexen (errechnet) mMol/100 g	
vorher	nachher		vorher	nachher
71.2	59.2	3.2	11.9	9.5
74.3	52.8	3.3	12.4	8.3
76.1	62.4	-	12.7	10.4

8.7 Adsorption von Cyclohexanol an α- Fe_2O_3 + NH_3

Als weiteres Kontrollexperiment wurde das Sorptionsverhalten zweier Adsorptive untersucht, die an den gleichen Zentren, den sauren OH - Gruppen reagieren sollten.
Eine mit Ammoniak belegte Probe von α-Fe_2O_3 I (10.1) wurde in der Gasphase mit Cyclohexanol behandelt. Die Reaktions- und Entgasungs-Temperaturen betrugen jeweils 100° C.

Tabelle Nr. 23 Adsorptionswerte von Ammoniak und Cyclohexanol an mit Ammoniak belegtem α- Fe_2O_3 I

Gehalt an Ammoniak(mMol/100 g)		Gehalt an Cyclohexanol (mMol/100 g)
vorher	nachher	
10.5	0	10.9
10.2	0	10.2
10.7	0	10.5

8.8 Diskussion

Die Ergebnisse von 8.1, 8.3 und 8.7 ergeben eindeutige Befunde:

1) Cyclohexen wird an einer gereinigten Oberfläche von α - Fe_2O_3 chemisorbiert.(8.1)
2) Adsorbierter Ammoniak blockiert die Chemisorption von Cyclohexen vollständig. (8.3)
3) Treten zwei ausreichend polare Adsorptive miteinander in Konkurrenz, wird das im Überschuß angebotene unter Desorption des anderen chemisorbiert. (8.7)

Grundsätzlich könnte die Chemisorption von Cyclohexen nach dem radikalischen und nach dem elektrophilen Mechanismus verlaufen. Die radikalische Reaktion wird aufgrund der experimentellen Bedingungen (Lichtausschluß) und aufgrund der Ergebnisse von 8.3 ausgeschlossen: Amoniak blockiert die ausreichend sauren Zentren - es ist aber nicht zu sehen, wie er eine radikalische Reaktion vollständig unterdrücken sollte.
Die Untersuchungen von 8.2, 8.4, 8.5 und 8.6 sollten die Frage der Beteiligung basischer OH - Gruppen an der Reaktion klären, die als natürliche Reaktionspartner der protonierten Zwischenstufe anzusehen sind, während die sauren OH - Gruppen wieder zurückgebildet werden sollten. Die belegten Proben wurden deshalb Adsorptiven ausgesetzt, die als Reaktionspartner für die sauren Gruppen anzusehen sind. Dabei wurde in allen Fällen eine unterschiedlich starke Abnahme des ursprünglichen Adsorptivs beobachtet, deren Ausmaß sich nicht mit dem Adsorptionswert für die zweite Substanz deckte. Ein einfacher Substitutionsmechanismus, wie er sich bei 8.7, und in negativer Weise bei 8.3 darstellt, scheidet also aus. Dies gibt immerhin den Hinweis, daß die Adsorptive nicht notwendigerweise die gleichen Oberflächenzentren belegen. Trotzdem ist im Ergebnis die Beteiligung basischer Zentren an der Chemisorption von Cyclohexen nicht eindeutig geklärt: Die Versuche 8.4, 8.5 und 8.6 weisen eher auf die beschränkten Manipulationsmöglichkeiten bei Oberflächenuntersuchungen hin und demonstrieren die Folgen für die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen an stark kontaminierten Proben.

9. Untersuchungen an bifunktionellen Systemen mit OH - und C=C - Funktionen

Die Chemisorption von Agenzien mit Kohlenstoffdoppelbindung oder alkoholischer OH - Gruppe findet vermutlich an den gleichen reaktiven Zentren der Oberfläche statt, den sauren oberflächenständigen OH - Gruppen, und führt in beiden Fällen zum Ester. Es liegt nahe, die Konkurrenz beider Gruppen an einem bifunktionellen System zu studieren.

9.1.1 Reaktion von Allylalkohol mit α- Fe_2O_3

Denkbar sind die Reaktionen

1) $Fe\vdash OH + CH_2=CH-CH_2OH \qquad Fe\vdash O-CH_2-CH=CH_2 + H_2O$

2) $Fe\vdash OH + CH_2=CH-CH_2OH \qquad Fe\vdash O-CH(CH_3)(CH_2OH)$

Außerdem könnten beide Funktionen mit der Oberfläche reagieren

3) $Fe(\vdash OH)(\vdash OH) + CH_2=CH-CH_2OH \qquad Fe(\vdash O-CH_2-CH(CH_3)-O\vdash) + H_2O$

Allylalkohol wurde über Bariumoxid (13) getrocknet und aus der Gasphase zur Reaktion gebracht. Die Sorptionswerte wurden über den Kohlenstoffgehalt der Proben bestimmt. Der Anteil an Kohlenstoffdoppelbindung wurde nach Desorption durch 24-stündiges Schütteln des Präparates unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur mit der für die Bromierung der Doppelbindung nach Dubois u. Skoog (14) vorgesehenen Lösung aus:

80 % Vol. Eisessig
7 % Methanol
15 % CCl_4
2 % 6n H_2SO_4
2 % 10 % $HgCl_2$ - Lösung in 96 % Äthanol

durch Titration aliquoter Anteile mit einer 0.1 n Bromid-Bromat-Lösung ermittelt.

Ergebnisse

Tabelle Nr. 24 **Adsorptionswerte von Allylalkohol an α-Fe_2O_3 I + III**

Rkt.Temp. °C	Entgasungstemp. °C	Gehalt an Allylalkohol			
		mMol Allyl/100g		Anzahl d. Mol./100 $Å^2$	
		C-Anal.	C=C Anal.	C-Anal.	C=C Anal.
für α- Fe_2O_3 I					
100	100	17.7	8.6	4.0	2.0
100	100	17.8	8.5	4.0	2.0
100	100	17.8	9.4	4.0	2.1
100	100	16.0	-	3.6	-
für α- Fe_2O_3 III					
100	100	60.0	-	5.1	-
100	100	60.1	-	5.1	-
100	100	59.9	-	5.1	-

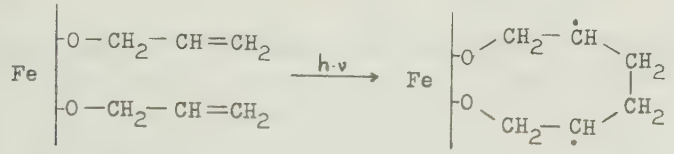
Die Analysenergebnisse legen zunächst den Schluß nahe, daß Allylalkohol nach mehreren Reaktionswegen chemisorbiert mit einer statistischen Verteilung von etwa 1 : 1 in Bezug auf den Erhalt der Kohlenstoffdoppelbindung. Da jedoch eine Präferenz für die Reaktion 1) zu erwarten ist, wurden die Desorptionsbedingungen (Dauer, Temperatur, Lichteinfluß) variiert. Es stellte sich heraus, daß vor allem der Einfluß von Licht, die Dauer, kaum aber die Desorptionstemperatur (bis 60° C) die Analysenergebnisse zum Teil stark veränderten. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Kohlenstoffdoppelbindung bei der Desorption angegriffen wird. Dieser systematische Fehler im Analysen-

verfahren muß auf die hohe Empfindlichkeit des Allylrests zurückgeführt werden. Er kann durch andere Desorptionsverfahren kaum ausgeschlossen werden.

9.1.2 Reaktion von α- Fe_2O_3 + Allyalkohol mit UV - Licht

Die Kohlenstoffdoppelbindung des Allylalkohols reagiert leicht nach dem radikalischen Mechanismus. Es wurde versucht, den adsorbierten Alkohol radikalisch zu polymerisieren. Diese Reaktion kann natürlich nur am Allylat (nach Gleichung 1), Kap. 9.1.1) stattfinden.
Eine wie unter 9.1.1 präparierte Probe wurde in über Natrium getrocknetem Petroläther unter ständigem Rühren mit UV - Licht (λ_{max} = 366 nm) bestrahlt. Es wurden insgesamt 5 Proben untersucht.
Ergebnis
Sämtliche Proben wurden hydrophobiert: Schüttelt man sie in dem zweiphasigen System Wasser/Petroläther, so sammelt sich das Eisenoxidpräparat quantitativ und gegen die Schwerkraft in der auf dem Wasser schwimmenden organischen Phase. Die Proben blieben auch über Monate hinaus hydrophob. Eine nicht mit UV - Licht bestrahlte Probe zeigt von Anfang an keine hydrophoben Eigenschaften. Dieser Befund zeigt, daß die Reaktion der OH - Gruppe offenbar viel schneller verläuft, als die Protonierung an der Kohlenstoffdoppelbindung. Zwei Gründe sprechen dafür:

1) Die permanente Hydrophobie der Probe läßt sich nur dadurch erklären, daß die OH - Gruppen an der Oberfläche abreagiert haben und sich



ein durch Polymerisation zusammenhängender Film von Methylengruppen gebildet hat, der den Zutritt von Wassermolekülen an die hydrophile Oberfläche verhindert.

2) Da offenbar keine Desorption erfolgt, können auch kaum Inseln von Oberflächenmolekülen vorhanden sein, die nach den Reaktionswegen 2 und 3 (9.1.1) entstanden wären.

In Reagensglasversuchen wurde des Verhalten der hydrophobierten Proben gegenüber einer Detergenslösung (Firmenbez. EXTRAN) untersucht. Die qualitativen Ergebnisse werden unter 9.3.1 beschrieben.

9.1.3 Reaktion von α- Fe_2O_3 + Allylalkohol + Styrol + UV - Licht

Wie unter 9.1.1 dargestellte Proben wurden mit Styrol bedampft, bei 100° C ca. 2 h evakuiert, in trockenem Petroläther suspendiert und unter ständigem Rühren mit UV - Licht (λ_{max} = 366 nm) bestrahlt, um ein Copolymerisat zu erhalten. Die Proben wurden auf ihre Kohlenstoffgehalte und auf hydrophobe Eigenschaften untersucht. Es wurde α- Fe_2O_3 I verwendet.

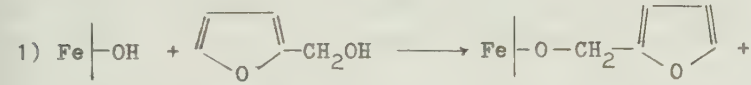
Tabelle Nr. 25 Gehalt an Allylalkohol und Styrol

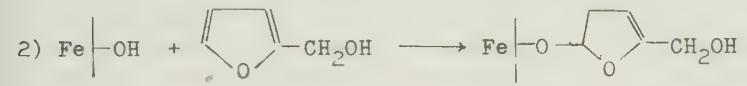
	Reakt.Temp. °C	Entgasungstemp. °C	Gehalt an Allylalkohol	
			mMol Allyl/100g	Anz.d.Mol./100 Å^2
1)	100	100	17.5	4.0
2)	100	100	18.0	4.1
3)	100	100	17.5	4.0
	Nach Behandlung mit Styrol + UV - Licht			
			Gehalt an Styrol (als Differenz zum Ausgangswert)	
1)	100	100	16.3	-
2)	100	100	16.8	-
3)	100	100	16.7	-

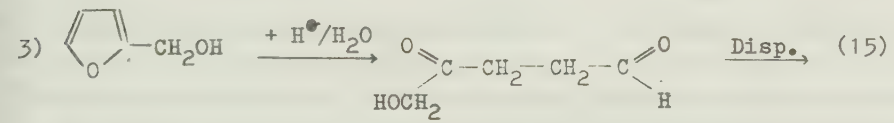
Probe 3 wurde geteilt und vor dem Bestrahlen mit UV - Licht in einer Soxhletapparatur mit Petroläther extrahiert und nach einer Hochvakuumbehandlung einer Kohlenstoffanalyse unterworfen.
Ergebnis:
Die Analyse ergab 50.2 mMol Kohlenstoff, was einem Gehalt von 16.7 mMol Allylat entspricht. Das Styrol war also offenbar nur physisorbiert und lies sich abwaschen. Anscheinend beträgt das Verhältnis der Physisorption von Allylalkohol zu Styrol 1 : 1.
Auch diese Proben waren nach der Bestrahlung hydrophob. Beim Schütteln in dem zweiphasigen System Wasser/Petroläther zeigten die Proben thixotrope Eigenschaften. Das Sedimentvolumen war sichtlich vergrößert.

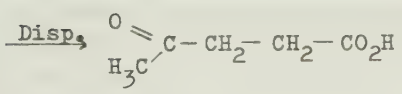
9.2 Reaktion mit Furfurylalkohol

Furfurylalkohol besitzt mit seinem elektronenreichen Diensystem und der alkoholischen Gruppe drei reaktive Zentren, durch die auch ohne UV - Behandlung ein gut haftendes, eng vernetztes, polymeres Produkt auf die Oberfläche aufziehen sollte. Wegen der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zwischen Oberfläche und Adsorptiv und der adsorbierten Moleküle untereinander, ist natürlich kein einheitliches Produkt zu erwarten, zumal auch noch die Ringöffnungsreaktion in Betracht kommt.









1) α - Fe_2O_3 I wurde mit einer 10 %-igen (ca. 0.1 m) benzolischen Lösung von Furfurylalkohol mehrere Tage in einer Soxhletapparatur behandelt. Das Produkt wurde anschließend bei 100° C im Hochvakuum entgast.
Die Kohlenstoffanalyse erbrachte an zwei verschiedenen Proben 126.3 mMol C/100 g und 127.4 mMol C/100 g, entsprechend 25.4 mMol Alkohol pro 100 g.

2) α - Fe_2O_3 I wurde in der Gasadsorptionsapparatur bei 100° C mit Furfurylalkohol bedampft. Der Alkohol wurde durch Umkondensieren in die beiden Kühlfallen über die Probe geleitet.
Die Kohlenstoffanalyse erbrachte 90.2 mMol C/100 g, entsprechend 18.0 mMol Alkohol pro 100 g.

Beide Proben zeigten auch ohne UV - Behandlung hydrophobe Eigen-

schaften. Probe 1 wurde außerdem noch bei 300° C im Hochvakuum behandelt. Das Produkt färbte sich dabei schwarz (durch Reduktion) und zeigte ferrimagnetische Eigenschaften. Die organische Schicht wurde dabei nicht desorbiert. Es bildete sich ein säurefester Film: Selbst nach vierzehntägigem Kochen in konzentrierter Salzsäure verblieb der größte Teil des Präparats ungelöst. Auch die hydrophoben und ferrimagnetischen Eigenschaften blieben erhalten. Probe 1 wurde außerdem mit Tosylchlorid wie unter 7.4 beschrieben auf freie OH - Gruppen geprüft. Der Kohlenstoffgehalt änderte sich dabei praktisch nicht. (128.0 mMol C/100 g im Vergleich zu 127.4 mMol C/100 g). Auch Furfurylalkohol reagiert offenbar nur über die alkoholische Funktion mit der Oberfläche.

9.3 Diskussion

Die Konkurrenz zwischen OH - Gruppe und Kohlenstoffdoppelbindung ist zu Gunsten der alkoholischen Funktion entschieden. Es dürften kinetische Gründe dafür maßgebend sein, da die Benetzung der hydrophilen Oberfläche durch das Adsorptiv als Vorstufe der Chemisorption sicher besser mit der polaren Funktion erfolgt.

9.3.1 $\alpha - Fe_2O_3$ + Allylalkohol

Die Hydrophobierung der Proben sollte als Studie verstanden werden, in ihrer räumlichen Ausdehnung definierte Makromoleküle auf die Oberfläche aufzubringen. Es bildet sich ein Polylalkohol, der sich girlandenförmig in vielgliedrigen Ringen aus Methylengruppen über die Oberfläche erstreckt, bei dem aber sicher nicht große Molekülteile aus der Oberfläche herausragen, wie es der Fall ist, wenn ein bereits vorgebildeter Polyalkohol als Adsorptiv verwendet wird.

Die Bildung so großer Ringe zeigt auch die manchmal ganz andersartigen Verhältnisse auf einer Oberfläche im Vergleich zu denen, wie sie gewöhnlich in Lösungen beobachtet werden: Ein in monomolekularer Schicht adsorbiertes Molekül ist im Grunde ein integraler Bestandteil des Festkörpers. Es ist ortsgebunden und damit gewin-

nen kooperative Effekte einen großen Einfluß auf die Reaktionskinetik und auf die daraus resultierenden Bildungswahrscheinlichkeiten für Oberflächenverbindungen.
Bei polymerisiertem Allylalkohol dürfte die Adsorptionsschicht etwa 5 Å dick sein. Aus der Hydrophobie der Probe läßt sich qualitativ ableiten, daß das elektrochemische Potential der Oberfläche sehr klein sein muß, da sonst eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit den polaren Wassermolekülen zu beobachten sein sollte.
Beim Schütteln in dem zweiphasigen System Wasser/Petroläther werden die Eisenoxidteilchen offenbar in Petroläthertröpfchen eingehüllt, die eine recht stabile Ummantelung bilden. Bei Zusatz einer Detergenslösung läßt sich eine Emulsion herstellen, die sich genauso verhält, wie ein gleiches System ohne Eisenoxid. Wird die Emulsion an Detergens soweit verdünnt, daß sich die organische und wäßrige Phase wieder zu trennen beginnen, wandert das Eisenoxid wieder in die obenliegende organische Phase. Durch stufenweises Verringern der der Detergenskonzentration lassen sich die Eisenoxidteilchen beliebig und reversibel als "organische Phase" im wäßrigen System, als "wässrige Phase" im organischen System oder als "organische Phase" im organischen System verteilen. Verändert man die Rezeptur, indem man das Detergenz an das Eisenoxid adsorbiert, bevor es mit Petroläther in Berührung kommt, bleibt es bis zu relativ kleinen Detergenzkonzentrationen in der wäßrigen Phase.

9.3.2 $\alpha - Fe_2O_3$ + Allylalkohol + Styrol

Das Verhältnis von Styrol zu Allylalkohol von 1:1 bei der Physisorption ist in erster Linie auf die gewollt so eingestellten experimentellen Bedingungen zurückzuführen. Daß sich dies so einfach und einigermaßen reproduzierbar bewerkstelligen läßt, mag an einer spezifischen Wechselwirkung zwischen einem elektronenreicheren und einem elektronenärmeren Kohlenstoffdoppelbindungssystem liegen, letzlich dürfte es aber doch an dem eher zufälligen Zusammenspiel anderer Faktoren wie Platzbedarf, Polymerisationsgeschwindigkeit usw. liegen.
Der größere Raumbedarf und die thixotropen Eigenschaften der Proben sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich die hydrophoben

Methylenketten mit den Benzolringen bei Kontakt mit dem hydrophilen Medium aufrichten, nach Art von Seifenmolekülen an der Grenzfläche Wasser/Luft.

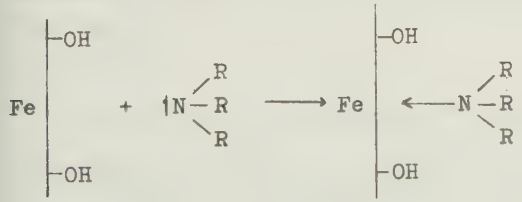
9.3.3 $\alpha - Fe_2O_3$ + Furfurylalkohol

Mit Furfurylalkohol wird auch ohne umständliche UV - Behandlung eine Hydrophobierung erzielt, was auf eine säurekatalysierte Polymerisation der Oberflächenverbindung schließen läßt. Möglicherweise spielt hier die bei einer Ringöffnungsreaktion entstehende Lävulinsäure eine Rolle. Auch die Tatsache, daß bei 300° C im Hochvakuum keine Desorption des Adsorptivs, sondern vermutlich eine Carbonisierungsreaktion stattfindet, beweist die Existenz von Makromolekülen mit vielen Verbindungsstellen zur Oberfläche.
Das Verhalten gegenüber Mineralsäuren ändert sich dabei drastisch: Bei einer nicht hydrophobierten Probe löste sich bei gleicher Behandlung der größte Teil des Präparats (auch bei reduzierten Proben) innerhalb weniger Minuten auf.

1o. Reaktionen mit Aminen

Die Aminfunktion sollte als Broensted'sche Base mit hinreichend sauren OH - Gruppen in einer Neutralisationsreaktion eine Ammoniumverbindung bilden.

Außerdem könnte das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit einem Lewis-Säure-Zentrum der Oberfläche in Wechselwirkung treten.



1o.1 Reaktion mit Ammoniak

Die Adsorption wurde aus der Gasphase vorgenommen. Als Kühlmittel für die Kondensation diente ein Aceton/Trockeneis-Gemisch.

Zur Analyse der Sorptionswerte wurde der Ammoniak in einer Kjeldahl-Apparatur mit 2 n Natronlauge desorbiert und durch Wasserdampfdestillation in eine Vorlage von 2o ml 0.05 n Schwefelsäure getrieben. Die Menge an Ammoniak ergab sich durch potentiometrische Rücktitration auf den berechneten Äquivalenzpunkt von pH = 6.12.

Ergebnisse
für α-Fe_2O_3 I

Tabelle Nr. 26 Adsorptionswerte von Ammoniak an α- Fe_2O_3 I

Reaktionstemp. (c^o)	Entgasungstemp. (C^o)	Gehalt an Ammoniak	
		(mMol/1oog)	(Molekül/1oo$Å^2$)
1oo	1oo	1o.7	2.7
1oo	1oo	1o.9	2.8
1oo	12o	1o.6	2.7
15o	15o	7.4	1.9
RT	RT	11.6	3.o
4oo	4oo	o.o	o.o

Bei 4oo°C wurde Ammoniak von α-Fe_2O_3 oxidiert, das sich durch die Reaktion dunkel verfärbte und infolge der partiellen Reduktion von Fe^{3+}- zu Fe^{2+}-Ionen ferrimagnetische Eigenschaften zeigte. Es entstand in der Sorptionsapparatur ein Überdruck eines durch eine Aceton/CO_2-Kältemischung nicht kondensierbaren Gases. Der Inhalt der Kühlfalle wurde IR-spektroskopisch untersucht. Er enthielt nur Wasser und Ammoniak. Hinweise auf Oxidationsprodukte des Ammoniaks wie NH_2-NH_2 oder NH_2OH gab es nicht. Die wahrscheinliche Reaktion ist also

$$Fe_2O_3 + 2\ NH_3 \xrightarrow{400^o\ C} Fe_2O_{3-x} + N_2 + 3\ H_2O$$

Den gleichen Befund ergab eine Wiederholung des Versuches mit α- Fe_2O_3 III.

Reaktionen an mit Ammoniak belegten α-Fe_2O_3 - Oberflächen sind im Kapitel 8 beschrieben.

1o.2 Reaktion mit Cyclohexylamin

Cyclohexylamin wurde als Modell einer relativ starken Broensted'schen (pK_s = 10.66) und einer schwachen Lewis-Base benutzt. Es wurde sowohl aus der flüssigen als auch aus der Gasphase adsorbiert.

Die Analysenwerte wurden wie unter 1o.1 beschrieben bestimmt. Der Äquivalenzpunkt lag bei pH=6.5. Unabhängig davon wurde der Kohlenstoffgehalt der Proben gemessen.

Ergebnisse:

α-Fe_2O_3I aus der flüssigen Phase Kp. = 134.5°C

Tabelle Nr. 27 Adsorptionswerte von Cyclohexylamin

Entgasungstemp. (°C)	Gehalt an Cyclohexylamin	
	(mMol/1oog)	(Moleküle/1oo$Å^2$)
2o	1o.8	2.4
5o	1o.3	2.3
75	1o.o	2.3
1oo	1o.o	2.3
15o	9.4	2.1

Aus der Gasphase mit α-Fe_2O_3 II

Tabelle Nr. 28 Adsorptionswerte von Cyclohexylamin

Reaktionstemp. (°C)	Entgasungstemp. (°C)	Gehalt an Cyclohexylamin (mMol/loog)		Moleküle/ $100Å^2$
		aus Basen-titration	C-Anal.	
100	100	-	8.1	2.1
100	100	7.7	-	2.0
100	100	7.6	7.9	2.0/2.1
150	150	7.0	6.9	1.8
200	200	6.3	6.3	1.7

10.3 Reaktion mit Anilin

Anilin ist dem Platzbedarf nach mit Cyclohexylamin vergleichbar. Als ebenfalls primäres Amin bietet es auch für die Stickstoff-funktion ähnliche sterische Bedingungen. Es ist jedoch eine schwache Broensted -Base (pKs = 4.63) und besitzt auch geringe Lewis-Basizität.

Der kleine pKs-Wert erlaubt keine verläßliche acidimetrische Titration. Für die Analyse der Sorptionswerte wurden ausschließlich die Kohlenstoffgehalte herangezogen.

Der hohe Siedepunkt des Anilins von 184°C bringt für die Ad- und Desorptionsreaktion einige experimentielle Schwierigkeiten. Drei Verfahren wurden getestet:

1. Gasadsorption
2. Sorption aus einer 0.1 molaren benzolischen Lösung, wie unter 3.3 beschrieben.
3. Rückflußkochen des Eisenoxids in einer o.2molaren benzolischen Lösung

Ergebnisse:

Für alle Versuche wurde α-Fe_2O_3I verwendet.

Tabelle Nr. 29 Adsorptionswerte von Anilin an α- Fe_2O_3 I

Reaktionstemp. (°C)	Entgasungtemp. (°C)	Gehalt an Anilin	
		mMol/1oog	Moleküle/ $1oo Å^2$
zu 1)			
15o	15o	5.8	1.3
zu 2)			
ca. 8o	1oo	9.o	2.o
zu 3)			
ca. 8o	1oo	1o.9	2.5
8o	1oo	11.o	2.5
8o	1oo	1o.1	2.4
8o	1oo	1o.8	2.5

Die Methoden 1 und 2 sind sehr langwierig. Die Reaktionszeiten betrugen jeweils mehrere Tage.

1o.4 Reaktion mit Triäthylamin

Triäthylamin ist mit einem pKs = 11.o1 eine relativ starke Broensted-Base, besitzt aber auch große Lewis-Basenaktivität. Als Vertreter der tertiären Amine hat es in Bezug auf die Adsorption eine relativ gut geschützte Stickstoff-funktion. Ob solche sterischen Hinderungen durch die starke Basizität kompensiert werden können, sollte dabei untersucht werden. Die Reaktionen wurden aus der flüssigen (Kp=89.3 °C) und aus der Gasphase vorgenommen.

Ergebnisse

Es wurde α-Fe_2O_3 I verwendet

Tabelle Nr. 30 Adsorptionswerte von Triäthylamin an α- Fe_2O_3 I

Reaktionstemp. (°C)	Entgasungstemp. (°C)	Gehalt an Triäthylamin mMol/100 g		
		acidimedtrische Titration	Kohlenstoffanalyse	Moleküle pro 100 Å^2
1. Aus der flüssigen Phase				
	1oo	3.9	4.1	o.9
	1oo	3.7	4.o	o.9
	12o	3.6	4.o	o.9
2. Aus der Gasphase				
1oo	1oo	3.5	3.7	o.8
1oo	1oo	3.7	3.7	o.8
1oo	1oo	3.4	3.7	o.8

1o.5 Reaktion mit Trimethylamin

Für Trimethylamin gelten die gleichen Überlegungen wie für Triäthylamin. Sein pKs= 9.81 ist allerdings etwas kleiner. Es sollten etwas günstigere sterische Bedingungen für die Adsorption gegeben sein. Bei einem Siedepunkt von 2.9 °C kamen nur Adsorptionen aus der Gasphase in Betracht. Die experimentellen Techniken wurden bereits unter 1o.1 beschrieben.

Ergebnisse

Tabelle Nr.31 Adsorptionswerte von Trimethylamin

Reaktionstemp. (°C)	Entgasungstemp. (°C)	Gehalt an Trimethylamin	
		mMol/1oog durch acidimetische Titration	Moleküle/ 1oo Å^2
1oo	1oo	4.5	1.1
12o	12o	4.5	1.o

Es wurde α-Fe_2O_3 I verwendet.

1o.6 Reaktion mit Pyridin

Pyridin ist eine schwache Broensted -Base (pKs = 5.25), besitzt aber gute Lewis-Base-Eigenschaften. Das reaktive Zentrum ist im Vergleich zu den anderen untersuchten tertiären Aminen (siehe 1o.4 und 1o.5) kaum abgeschirmt.

Die Analysenergebnisse wurden über den Kohlenstoffgehalt der Proben ermittelt. Es wurden verschiedene Eisenoxide untersucht. Sämtliche Reaktionen wurden aus der Gasphase durchgeführt.

Tabelle Nr. 32 Adsorptionswerte von Pyridin

Reaktionstemp. °C	Entgasungstemp °C	Gehalt an Pyridin	
		mMol Pyr./ loo g	Anzahl d. Moleküle/ loo $Å^2$
für α-Fe_2O_3 I			
loo	loo	6.5	1.5
loo	loo	6.5	1.5
loo	loo	6.4	1.5
für α-Fe_2O_3 III			
loo	loo	18.6	1.6
für δ-Fe_2O_3			
loo	loo	5.1	1.7

10.7 Diskussion

Die Auswahl der verwendeten Amine wurde unter dem Gesichtspunkt der Variation von drei, die Adsorption wesentlich beeinflussenden Parametern getroffen: Basenstärke, Lewis - Aktivität und sterische Eigenschaften. Es fällt auf, daß die Adsorptionswerte nicht mit den pK_B - Werten steigen. Da ein gegenteiliger Befund als sicherer Hinweis auf die Bildung oberflächenständiger Ammoniumverbindungen zu interpretieren wäre, muß daraus geschlossen werden, daß derartige Spezies auf der Oberfläche von α - Fe_2O_3 zumindest nicht in allen Fällen eine größere Rolle spielen. Dies ist überraschend, da es durch andere Experimente (z. B. Baseneintausch, Chemisorption von Alkoholen) als gesichert erscheint, daß zur Protonierung ausreichend stark saure Zentren auf der Oberfläche existieren. Auch die Tatsache, daß Ammoniak als Reaktionsgift die Adsorption von Cyclohexen unterdrückt, scheint dazu im Widerspruch zu stehen. Eine plausible Erklärung dafür ist in den experimentellen Bedingungen und in den sich daraus ergebenden Eigenschaften von Adsorptiv und Oberfläche zu finden: Bei 100 °C beginnt im Hochvakuum bereits der Abbau von OH - Gruppen. Als Ursachen der Chemisorption sind damit anzusehen:

1) Ein gleichwertiger Ersatz einer noch vorhandenen OH - Gruppe
2) Eine bessere Ergänzung der Koordinationssphäre oberflächenständiger Ionen, als dies von unter diesen Bedingungen bereits desorbierenden Spezies erbracht wird. Im Falle oberflächenständiger O^{2-} - Ionen wird dafür eine bessere Protonendonoreigenschaft, bei den Eisen-III-Ionen eine entsprechende Elektronendonorfunktion gefordert.

Durch Bildung einer Ammoniumverbindung können die obigen Kriterien aber nicht erfüllt werden; die Adsorption eines Amins nach dem Säure - Base - Mechanismus erfüllt damit im Wesentlichen nur eine Neutralisationsfunktion, die aber offenbar von zwei gegenläufigen Effekten übertroffen wird:

1) Die thermische Labilität dieser nicht solvatisierten Ammoniumverbindungen, die bei höheren Temperaturen zur Desorption dieser Amine führt
2) Mit dem Abbau von OH - Gruppen wird die Oberfläche durch die

steigende Anzahl oberflächenständiger O^{2-} - Ionen basischer, und damit erniedrigt sich natürlich die Zahl der Chemisorptionszentren für basische Adsorptive.

Die Elektronendonorfunktion eines Amins sollte mit seiner Lewis - Basenaktivität zunehmen. Da diese Funktion aber entscheidend vom möglichen Abstand abhängt, bis zu dem sich das Adsorptiv an ein positives Oberflächenzentrum annähern kann, wirken sich sterische Faktoren entscheidend aus. Zwei Komponenten sind dabei zu diskutieren:

1) Die rein geometrischen Verhältnisse

2) Die Abnahme der Entropie durch Einschränkung der Schwingungsfreiheitsgrade der Substituenten und die mögliche Hinderung der Schwingung des Stickstoffatoms durch die Ebene der Substituenten.

Damit erklären sich die doppelt bis dreifach höheren Adsorptionswerte für primäre Amine im Vergleich zu den verwendeten tertiären Aminen und die etwas höheren Werte für Trimethylamin im Vergleich zu Triäthylamin. Schließlich stützt der Adsorptionswert der schwachen Broensted -, aber starken Lewis - Base Pyridin diese Interpretation.

Anilin nimmt eine Sonderstellung in der Reihe der verwendeten Amine ein. Sein hoher Adsorptionswert dürfte sich aus der bei diesem Amin bereits bestehenden Neigung zur Wasserstoffbrückenbindung erklären, die sich mit den Akzeptoreigenschaften der aktivierten Oberfläche des Eisenoxids ergänzt.

11. Chlorierungsreaktionen

Die Substitution von OH-Gruppen auf der Oberfläche von Metalloxiden durch Chlorid wurde z. B. an Aerosil - Präparaten (16) erprobt, um deren Anzahl zu bestimmen. Verwendung fanden dabei $SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_3 usw. Derartige saure Agenzien kommen jedoch für die Behandlung von α-Fe_2O_3 nicht in Betracht, was für $SOCl_2$ auch nachgewiesen wurde: Es entstand nämlich quantitativ Eisenchlorid.

11.1 Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff

Tetrachlorkohlenstoff sollte als schonendes Chlorierungsmittel erprobt werden. Es sollte auch deshalb geeignet sein, da sein Reaktionsprodukt Phosgen leicht entfernt werden kann und die Oberfläche nicht kontaminiert. Tetrachlorkohlenstoff wurde aus der flüssigen und aus der Gasphase zur Reaktion gebracht. (17)

Ergebnis:

Tetrachlorkohlenstoff setzt sich schon bei seiner Siedetemperatur von 76°C mit α-Fe_2O_3 zu Eisenchlorid um. Das Reagens ist also ungeeignet. Es wird in diesem Rahmen nur deshalb erwähnt, weil die niedrige Reaktionstemperatur doch sehr überraschend ist.

11.2 Chloroform

Die Reaktion wurde aus der flüssigen und aus der Gasphase durchgeführt. Der Chloridgehalt wurde nach Desorption in siedender 2n Natronlauge und Verdünnen auf 100 ml aus

aliquoten Anteilen durch potentiometrische Titration mit o.1 n Silbernitrat-Lösung ermittelt. Der Äquivalenzpunkt lag bei der Meßkette Ag-Elektrode gegen Hg/Hg_2SO_4-Elektrode bei 135 mV. Eisenionen konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle Nr. 33 Chloridgehalt von α- Fe_2O_3 I nach Reaktion mit Chloroform

Reaktionstemp. (°C)	Entgasungstemp. (° C)	mMol Chlorid pro 100 g	Anzahl der Chloridionen pro 100 Å^2
1. aus der flüssigen Phase			
61	1oo	14.6	3.3
61	1oo	14.2	3.2
61	15o	1o.7	2.4

2. aus der Gasphase

ab 12o°C sublimierte Eisenchlorid ab.

Kohlenstoffanalysen verliefen negativ.

Die über die Oberflächenreaktion hinausgehende Chlorierung setzt also bei Chloroform erst bei höheren Temperaturen ein. Für eine Erklärung, die über reine Spekulation hinausgeht, fehlen die experimentellen Befunde. Immerhin konnte aber bei Versuchen aus der flüssigen Phase eine partielle und in ihrem Ausmaß reproduzierbare Chlorierung erreicht werden. Dies ist insofern bedeutsam, als die leichte Bildung von Eisenchlorid die Frage aufwarf, ob denn Chloridgruppen auf einer α- Fe_2O_3 - Oberfläche im Vakuum überhaupt stabil sind.

11.3 Reaktion mit Triphenyl-chlor-methan

Tritylchlorid ist Substitutionsreaktionen sehr zugänglich. Sie laufen nach dem für eine Oberflächenreaktion günstigen SN_1 - Mechanismus ab, wobei die Oberfläche das nukleophile Agens darstellt. Der SN_1 - Mechanismus erscheint deshalb so günstig, weil sich das Adsorptiv dabei nicht so eng an die Oberfläche anschmiegen muß. Der sperrige Tritylrest wird wohl eher schlecht mit der Oberfläche reagieren und wieder leicht desorbieren.
Eine 0.1 m benzolische Tritylchloridlösung wurde mit α - Fe_2O_3 versetzt. Die Lösung färbte sich augenblicklich gelborange. Es wurde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. In einer anderen Anordnung wurde am Rückfluß gekocht. Die chlorierten α - Fe_2O_3 - Präparate wurden nach 48 h mit über P_2O_5 getrocknetem Benzol extrahiert, bis die Waschflüßigkeit farblos war.
Für alle Versuche wurde α - Fe_2O_3 I verwendet.

Tabelle Nr. 34 Chloridgehalt von α - Fe_2O_3 I nach Reaktion mit Tritylchlorid

Reaktionstemp. °C	Entgasungstemp. °C	Gehalt an Chlorid	
		m Mol/loog	Anzahl d. Ionen pro loo Å^2
RT	loo	15.o	3.4
RT	loo	15.3	3.4
RT	loo	15.1	3.4
RT	loo	14.2	3.2
RT	loo	15.8	3.5
8o	loo	27.4	6.1
8o	loo	27.4	6.1
nach 27 h 8o	loo	28.3	6.3
" " 8o	loo	28.3	6.3

Die Waschflüssigkeit wurde auf Eisenchlorid hin untersucht. Die Analyse verlief negativ.

Stichprobenartig wurden auch die Kohlenstoffgehalte der Proben bestimmt. Die Ergebnisse waren nicht reproduzierbar, sie lagen zwischen 0 und 3.7 mMol Kohlenstoff pro 100 g.
Die gelborange Farbe könnte sowohl vom Tritylkation als auch vom Tritylradikal stammen. Die dünnschichtchromatographische Analyse ergab wenigstens 6 verschiedene Reaktionsprodukte.
Die auf Chlorid zu analysierenden Lösungen wurden jodometrisch auf oxidierende Eigenschaften geprüft. Die Jod - Stärke - Reaktion blieb aus. Eisenionen konnten nicht nachgewiesen werden.

11.4 Diskussion

Die quantitative chemische Analyse oberflächenständiger OH - Gruppen ist nur über indirekte Methoden, über Substitutions- und Additionsreaktionen, möglich.
Bei dem Versuch, die Gesamtzahl der OH - Gruppen zu bestimmen, ist zu berücksichtigen, daß sie zum Teil unterschiedliche chemische Eigenschaften besitzen (z. B. unterschiedliche Säurestärke). Ein entsprechendes Reagens muß sich daher an kollektive Eigenschaften wenden, wie die Austauschfähigkeit des Protons gegen Deuterium, während z. B. eine Veresterungsreaktion mit einem Alkohol eher eine selektive, die sauren OH - Gruppen erfassende Maßnahme darstellt.
Mit den Chlorierungsreaktionen wurde versucht, die kollektive Funktion des Ladungsausgleichs auszunützen, und durch Anbieten eines anderen einwertigen Anions einen annähernd gleichen Ersatz anzubieten.
Ein Chlorierungsmittel sollte dabei zwei Voraussetzungen erfüllen, um die Reaktion bei verhältnismäßig moderaten Bedingungen zu ermöglichen: Es muß natürlich eine ausreichend reaktive Chloridfunktion aufweisen, es muß aber auch die Eigenschaft besitzen, die einzutauschende OH - Gruppe abzufangen oder sie in eine leicht desorbierbare Spezies umzuwandeln.
Bei CCl_4 und $CHCl_3$ läßt sich die Chlorierung nicht auf die Oberfläche beschränken. Dies wird auf die Bildung von HCl als Reaktionsprodukt zurückgeführt, das durch Protonieren von OH^- - und O^{2-} - Ionen diese in H_2O und damit in eine leicht desorbierbare Verbindung

überführt. Dabei wird ein katalytischer Prozess in Gang gesetzt, der in der Umgebung, an der die Chlorierung eingesetzt hat, immer neue Reaktionszentren schafft, und schließlich zur vollständigen Umsetzung in Eisenchlorid führt, das im Vakuum absublimiert.
Mit Tritylchlorid wurde ein Chlorierungsmittel untersucht, das bei einem ausreichend ausgeprägtem Donorverhalten für die Chloridfunktion und einer entsprechenden Akzeptoreigenschaft für die OH - Gruppe keine sauren Reaktionsprodukte liefert.
Die Adsorptionswerte unterschieden sich stark je nach Reaktionsbedingungen. Zwei Aspekte sind dabei zu berücksichtigen:

1) Der Substitutionsgrad, der durch das Chlorierungsmittel erreicht wird. Bei den bei Zimmertemperatur hergestellten Präparaten dürften die reaktivsten, naheliegenderweise die nukleophileren, Reaktionszentren erfaßt werden.

2) Die thermische Stabilität oberflächenständiger Chloridgruppen. Diese könnte indirekt vom Adsorptionsgrad abhängen, da bei einer unvollständigen Substitution der OH - Gruppen durch Chlorid eine restliche Wasserstoffionenaktivität ernalten bleibt, die analog zur H_2O - Bildung zur Desorption von HCl führen sollte. Diese Überlegung liegt nahe, da bei einer vollständigen Substitution der OH - Gruppen, die bei den bei 80 ^{o}C präparierten Proben angenommen werden kann, unter gleichen Ausheizbedingungen mehr Chloridionen gefunden wurden, als OH - Gruppen bei den in Kap.6 beschriebenen Untersuchungen. (Alternative Desorptionsmechanismen, wie die Desorption der Chloridgruppen als elementares Chlor, die einen Redoxprozess erfordert, oder die Desorption als $FeCl_3$ setzen offenbar andere experimentelle Bedingungen voraus.)

Es wurde kein Hinweis auf O - Cl - Bindungen gefunden, die oxidierende Eigenschaften besitzen müßten. Die Reaktionszentren für die Oberflächenchlorierung sind folglich die Eisenionen. Da sie wegen der Koordinationssphäre, die der Festkörper bietet, als "solvatisierte" Ionen zu betrachten sind, sollte die Eisen - Chlor - Bindung im Wesentlichen ionischen Charakter haben.
Bei einem Fe - Fe - Abstand von 2.97 Å errechnen sich maximal 13 oberflächenständige Eisenionen pro 100 $Å^2$. Zugrunde liegt dabei das Modell einer Bruchfläche des Kristalls, die von positiven und nega-

tiven Ionen abwechselnd besetzt wird. Damit ergibt sich für die hohen Adsorptionswerte (6.3) ein Verhältnis von Fe^{3+} zu Cl^- von 2 : 1. (Das Verhältnis von 1 : 1 ist aus Platzbedarfsgründen nicht möglich, da bei 2 : 1 unter der Annahme einer zweidimensionalen dichtesten Packung der Chloridionen mit einem Radius von 1.80 Å bereits 71 % des möglichen Bedeckungsgrads der Oberfläche erreicht sind.)

Da mehr oberflächenständige Chloridionen als OH - Gruppen unter den gleichen Bedingungen gefunden wurden, und damit ein einfacher Eintauschmechanismus aus Gründen des Ladungsausgleichs ausscheidet, müssen Umorientierungen in der Koordinationssphäre der Eisenionen angenommen werden. Unter diesem Gesichtspunkt und bei Berücksichtigen des Befunds, daß sich der Adsorptionswert für Chlorid von 6.3 Ionen pro 100 $Å^2$ auch durch lange Reaktionszeiten nicht mehr steigern läßt, stellt sich spekulativ die Frage nach einer regelmäßigen Anordnung der Chloridionen, die keine weitere Reaktion zuläßt. Zwei Modelle wären diskutabel:

1) Die Bindung der Chloridionen an jedes zweitnächste Eisenion mit einem Abstand von 5.2 Å

2) Mit einem Durchmesser von 3.6 Å würde ein Chloridion gerade zwei benachbarte Eisenionen überdecken und so als bidentales Brückenion alle Eisenionen erfassen.

Eine Entscheidung darüber könnte jedoch allenfalls durch LEED - und ESCA - Messungen getroffen werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Chlorierung der Oberfläche von α - Fe_2O_3 offenbar die Verhältnisse an der Oberfläche stark verändert. Es findet also qualitativ und quantitativ kein gleichwertiger Ersatz von Cl^- - gegen OH - Gruppen statt. Dadurch sind die Voraussetzungen für eine entsprechende Korrelation nicht mehr erfüllt.

12. Reaktion mit Cyclohexanthiol

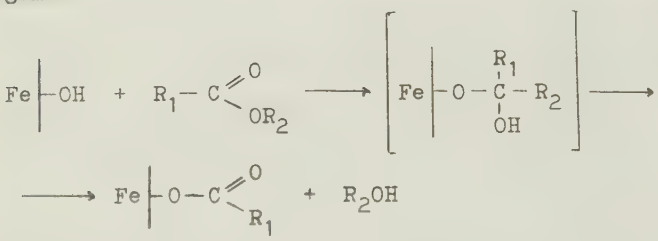
Das Mercaptan wurde aus der flüssigen und aus der Gasphase adsorbiert. In beiden Fällen ging die Reaktion über eine Adsorption hinaus. Bei genügend langer Behandlungs-dauer entstand ein pyrophores sulfidisches Produkt, das sich auf einem Filterpapier bereits bei Zimmertemperatur entzündete. Einer persönlichen Mitteilung von Prof. Boehm zufolge entstand dabei möglicherweise ein Fe - Thiolat. Auf die erwartete Reaktion, die Substitution der SH - Gruppe gegen eine oberflächenständige OH - Gruppe, gemäß

$$Fe\text{-}OH + HS\text{-}R \longrightarrow Fe\text{-}SH + R\text{-}OH$$

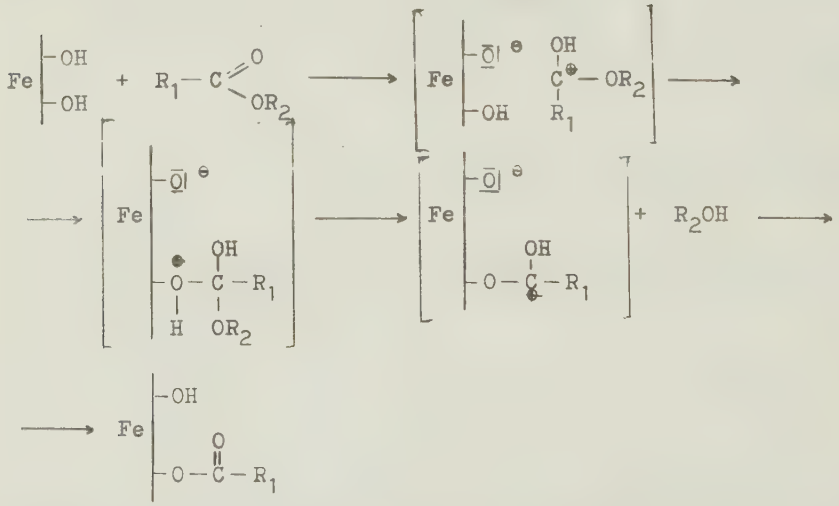
konnte die Umsetzung nicht beschränkt werden.

13. Reaktionen mit Estern

Es wurde ein Verseifung erwartet, die als baseninduzierte Reaktion gemäß



oder als säurekatalysierte Reaktion gemäß



verlaufen sollte. Da sowohl saure wie basische OH - Gruppen auf der Oberflache vorhanden sind, konnten auch beide Reaktionsmechanismen oder Kombinationen der beiden eine Rolle spielen. In beiden Fällen müßte die acylierte OH - Gruppe nucleophile Eigenschaften aufweisen.

13.1 Reaktion mit Essigsäureäthylester

Essigester wurde über Molekularsieb getrocknet und aus der Gasphase adsorbiert. Nach dem Entgasen wurden die Kohlenstoffgehalte

der Proben gemessen. Außerdem wurde auf Acetat geprüft: Die Präparate wurden zur Desorption in 0.1 n Natronlauge geschüttelt, ein aliquoter Anteil der überstehenden Lösung über einen stark sauren Kationenaustauscher geschickt und der Säuregehalt potentiometrisch auf pH = 8.6 titriert.

Ergebnisse

Tabelle Nr. 35 Analysenwerte aus der Reaktion von Essigester mit α - Fe_2O_3 I

Reaktionstemperatur °C	Entgasungstemperatur °C	C-Analyse mMol/100 g	acidimetrische Analyse mMol/100 g
100	100	21.6	-
100	100	22.8	11.7
100	100	-	11.9
100	100	23.8	11.9
rehydroxylierte Probe durch vorheriges Bedampfen mit Wasser und Entgasen bei 100° C			
100	100	18.7	9.5

Der Acetatwert aus der acidimetrischen Analyse läßt sich gut mit dem hypothetischen Acetatwert (x 1/2) aus den Kohlenstoffbestimmungen korrelieren. Es muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß die acidimetrische Bestimmung des Säuregehalts insofern problematisch ist, als der Blindwert nicht zuverlässig zu ermitteln ist. Unbelegte Proben die bei 400° C im Hochvakuum dekontaminiert wurden, weisen immer nicht genau reproduzierbare Blindwerte auf. Diesem Problem wurde insofern Rechnung getragen, als bei der Adsorption immer versucht wurde, durch lange Adsorptionszeit und Anbieten eines hohen Überschusses an Adsorptiv die Verdrängung von Kontaminationsprodukten sicherzustellen.

13.2 Reaktion mit Essigsäuremethylester

Die Ergebnisse aus 13.1 legen die Vermutung nahe, daß der Ester an der Oberfläche verseift wurde, der Säurerest mit der Oberfläche ab-

reagierte und der Alkohol dabei desorbierte. Die Versuche mit Essigsäuremethylester sollen in diesem Zusammenhang als Kontrollexperimente verstanden werden. Die Analysenverfahren und Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie unter 13.1 beschrieben.

Tabelle Nr. 36 Analysenwerte der Reaktion von Essigsäuremethylester mit α - Fe_2O_3 I

Reaktionstemperatur °C	Entgasungstemperatur °C	C - Analyse mMol/100 g mMol/100 g	acidimetrische Analyse mMol/100 g
100	100	23.8	11.7
100	100	25.4	12.1
100	100	-	11.1
100	100	-	12.3
100	100	25.1	12.1
"rehydroxylierte" Proben			
100	100	18.7	10.0
100	100	18.6	10.2

13.3 Reaktion von Essigsäureäthylester mit α - Fe_2O_3 + NH_3.

Wie unter 10.1 beschriebene, mit Amoniak belegte Proben wurden bei 100° C mit Essigester aus der Gasphase zur Reaktion gebracht.
Ergebnisse:
Es wurde α - Fe_2O_3 I verwendet. Die Reaktions- und Ausheiztemperaturen betrugen einheitlich 100° C.

Tabelle Nr. 37 Analysenwerte der Reaktion von Essigester mit α - Fe_2O_3 I + NH_3

Gehalt an NH_3		Kohlenstoff	acidimetrische Analyse
vorher mMol/100 g	nachher mMol/100 g	mMol/100 g	mMol/100 g
10.7	10.2	20.1	9.3
10.9	10.1	19.5	9.0
10.9	9.8	19.1	9.0

13.4 Diskussion

Die den Experimenten zu Grunde liegende Idee war es, die systematischen Schwierigkeiten bei der Analyse basischer OH - Gruppen zu umgehen, die sich aus der Säurelabilität der α - Fe_2O_3 - Präparate ergeben: Die natürlichen Reaktionspartner für basische Zentren - saure Agenzien, konnten nicht eingesetzt werden. (z. B. läßt sich die Reaktion von wasserfreier Essigsäure aus der Gasphase nicht auf die Oberfläche beschränken.)
Über die erwartete Verseifungsreaktion der Ester und die dabei entstehende Säure, die sofort am Reaktionszentrum abgefangen werden kann, sollte eine Säure - Base - Reaktion mit der Oberfläche ermöglicht werden, ohne ein saures Medium anbieten zu müssen.
Die Analysenergebnisse bestätigen zusammen mit den Kontrollexperimenten die Erwartungen. Folgende Gesichtspunkte sind dafür anzuführen:

1) Die acidimetrischen Analysen beweisen die Existenz von Acetat-Gruppen auf der Oberfläche.
2) Die Kohlenstoffanalysen stützen diese Werte und weisen auf die Desorption des bei der Verseifung entstehenden Alkohols hin.
3) Die Korrelierbarkeit von acidimetrischer Analyse und Kohlenstoffanalyse bleibt auch erhalten, wenn durch Vorbehandlung der Proben mit H_2O und NH_3 die Adsorptionswerte sinken.
4) Die mit NH_3 belegten Proben, an denen die sauren Zentren blokkiert sind, reagierten mit dem Ester, ohne daß der Ammoniak desorbiert wurde. Daraus ist zu schließen, daß die Verseifungsreaktion an den bei der Aminierung nicht beteiligten basischen Zentren stattfand. (Eine Amidbildung aus dem Ester sollte keine große Rolle spielen, da die nukleophilen Eigenschaften des Amoniaks durch die Adsorption stark abnehmen.)
5) Bei der Verseifung werden zwar die nukleophilen Eigenschaften der OH - Gruppen gefordert, diese sollten aber mit den basischen Eigenschaften parallel laufen, da sie beide aus der gleichen Ursache, einer relativ hohen Elektronendichte am Sauerstoffatom, entstehen.

6) Die Annahme, daß die basichen OH - Gruppen abreagierten, ist auch plausibel, wenn man die Acylierungseigenschaften der Ester betrachtet: Die Reaktion an den basischen Zentren ist als Salzbildung oder als Umesterung zu interpretieren, während sie bei den sauren Zentren als Anhydridbildung anzusehen wäre, die normalerweise stärkere Acylierungsmittel verlangt.

Die Adsorptionswerte lassen auf 12 mMol basischer OH - Gruppen schließen, entsprechend 2.7 OH^- pro 100 $Å^2$. Diese Werte stimmen gut mit den bei den Reaktionen mit NO_2 (2.8) und Cyclohexen (2.7) gefundenen überein.

14. Reaktion mit Stickstoff-di-oxid

NO_2 erleidet in alkalischer Lösung eine Disproportionierungsreaktion nach der Gleichung

$$2\ NO_2 + 2OH^{\ominus} \longrightarrow NO_2^{\ominus} + NO_3^{\ominus} + H_2O \qquad (18)$$

Oberflächenständige OH-Gruppen von ausreichender Basizität gehen an TiO_2-Präparaten eine ähnliche Reaktion ein, wobei eine OH-Gruppe durch die Nitratgruppe substituiert wird.

$$Ti\left|\text{-}OH + 3\ NO_2 \longrightarrow Ti\right|\text{-}NO_3 + HNO_3 + NO \qquad (19)$$

Eine analoge Reaktion wurde am Eisenoxid versucht.

Durchführung:

NO_2 wurde aus Natriumnitrit gewonnen gemäß

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_2$$
$$2HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O$$
$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Das entstandene NO_2 wurde im Sauerstoffstrom über Phosphorpentoxid in eine Kühlfalle getrieben und kristallisierte als farbloses N_2O_4 aus.

Während der Reaktion in der Sorptionsapparatur färbte sich der Bodenkörper in den Kühlfallen blau, was auf die Bildung von N_2O_3 schließen ließ und den vermuteten Reaktionsablauf bestätigte.

Die Sorptionswerte wurden in einer Kjehldahl-Apparatur ermittelt. Die Nitratgruppen wurden mit Devarda'scher Legierung in 2 n Natronlauge zu Ammoniak reduziert. Im übrigen wurde wie bei der Analyse von Ammoniak verfahren.

Ergebnisse:
Es wurde α-Fe_2O_3I verwendet.

Tabelle Nr. 38 Nitratgehalt von α- Fe_2O_3 I nach Reaktion mit Stickstoff-di-oxid

Reaktionstemp. (^oC)	Entgasungstemp (^oC)	Gehalt an Nitrat	
		mMol/1oog	Anzahl der Ionen pro 1oo$Å^2$
9o	9o	13.7	3.1
1oo	1oo	12.8	2.9
1oo	1oo	12.5	2.8
1oo	1oo	12.6	2.8
1oo	1oo	12.6	2.8
12o	12o	11.1	2.5
15o	15o	9.7	2.2
175	175	9.2	2.1
2oo	2oo	9.3	2.1

15. Infrarotspektroskopie

Informationen über die Verhältnisse an einer Oberfläche sind oft nur über Umwege zugänglich und nicht selten ist es gar nicht so einfach, bei den erforderlichen Manipulationen selbst systematische Fehler auszuschließen. Die I-R-Spektroskopie dagegen erlaubt es, eine Oberfläche innerhalb der I-R-spezifischen Grenzen direkt zu betrachten und zu charakterisieren. Abgesehen von einer gewissen Erhitzung der Proben sind normalerweise kaum Veränderungen zu erwarten. Für die Untersuchung von Chemisorptionen scheint die I-R-Spektroskopie ein besonders schonendes und geeignetes Werkzeug zu sein. Die Grenzen der Leistungsfähigkeit dieser Methode liegen im Wesentlichen im optischen Verhalten des Festkörpers.

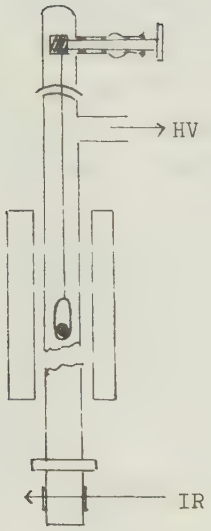
15.1 Experimentelles

Die Infrarotaufnahmen wurden an einem Spektrometer vom Typ Perkin-Elmer 421 ausgeführt, das auf den lichtstärkeren Nernststift des Modells 621 umgerüstet war. Ein weiterer Eingriff an der Spaltprogrammsteuerung ermöglichte ein Arbeiten bei Spaltbreiten bis 2.500 μm. Unterhalb von 1.500 μm konnten wegen der geringen Lichtstärke keine I-R-Spektren erhalten werden. Normalerweise wurde bei Spaltbreiten um 2000 μm gemessen. Außerdem war eine vom Standardbetrieb abweichende Trimmung am 13-Herz-Verstärker erforderlich. Als Referenz für die korrekte Abstimmung der einzelnen Funktionen des Gerätes wurde neben den üblichen servicetechnischen Kriterien eine Widergabe des

Spektrums von Polystyrol und des Rotationsspektrums von Wasser mit ausreichender Qualität herangezogen.

Die Eisenoxidproben wurden als freitragende Preßlinge präpariert mit einem Scheibendurchmesser von 17mm, entsprechend einer Fläche von ca. $2cm^2$. Die durchstrahlte Fläche betrug ca. 1 cm^2. Ihr Gewicht betrug bei Fe_2O_3II 23-24 mg, bei Fe_2O_3III konnte wegen der kleineren Teilchengröße auf ca. 18 mg reduziert werden. Diese Eisenoxidmenge stellte in etwa die unterste Grenze dar, aus der noch Preßlinge zu gewinnen waren, sie mußte jedoch eingehalten werden, da z.B. ein Preßling von 3omg aus Fe_2O_3II für die Apparatur bereits undurchsichtig war. Das Eisenoxid wurde aus einem Sieb mit einer Maschenweite von 2ooμm auf das sorgfältig getrocknete, auf 5o-7o°C erhitzte Preßwerkzeug in gleichmäßiger Schichtdicke aufgebracht, um beim Pressen einen über die gesamte Fläche gleichen Druck zu erzielen. Der Preßdruck betrug 1.2 to für Fe_2O_3II und o.7 to für Fe_2O_3III. Diese Werte mußten innerhalb der Meßgenauigkeit des Manometers (Maximalausschlag = 5 to) eingehalten werden, da sonst die Herstellung der Preßlinge zu einem wenig vergnüglichen Glücksspiel geriet: Bei Unterschreiten des Drucks zerfiel der Preßling wieder, bei Überschreiten zeigte er Risse, oder konnte vom Preßwerkzeug nicht abgelöst werden. Ein Preßling war nur brauchbar, wenn er sichtbares Licht vollkommen abschirmte, da die Lichtenergie bei direkter Durchstrahlung offenbar den zu untersuchenden Meßeffekt überstieg.

Die so hergestellten Preßlinge wurden in einer am I-R-Gerät installierten Hochvakuumapparatur (nach Knözinger) in der (20)
gleichen Weise behandelt wie pulverige Proben. Dazu wurden sie in einem Probenträger an einer Spindel beweglich aufgehängt (siehe Abbildung), so daß die Chemisorption und anschließende



Messung in einer Stahlküvette mit hochvakuumdicht geklebten CaF_2-Fenstern unter Umweltausschluß stattfinden konnte. Sämtliche Übergänge wurden fettfrei mit Teflon- oder Fluorkautschuk abgedichtet. An der Spindel wurden mehrere Dichtungen hintereinander angebracht, um auch unter den mechanischen Belastungen beim Drehen Hochvakuumbedingungen zu gewährleisten. Die Führung der Spindel war so ausgelegt, daß durch Zurückziehen der Spindel der Raum zwischen den inneren beiden Dichtungen zu evakuieren war.

Wegen des hohen Streuuntergrundes durch den Festkörper wurden normalerweise nur Differenzspektren gemessen, d. h. eine auf einen Adsorptionseffekt zu untersuchende Probe, die sich im Meßstrahl befand, wurde gegen eine hochvakuumbehandelte, unbelegte Probe im Vergleichsstrahl vermessen.

Die Bedingungen, unter denen die I-R-Spektren vermessen wurden, lagen praktisch immer an der Leistungsgrenze der zur Verfügung stehenden Apparatur. Daß die erhaltenen Spektren aber tatsächlich die chemischen Sachverhalte wiedergeben wurde versucht zu belegen durch Untersuchungen an verdünnten Lösungen von Methanol in CCl_4.

Es wurden die Multipletts der Valenzschwingungen von OH und C-H von Methanol in CCl_4 in einer 0.1 mm CaF_2-Küvette gemessen, deren durchstrahlter Querschnitt mit Metallblend[illegible] auf ca. 12 mm Durchmesser (entsprechend dem durchstrahlten

Querschnitt des Preßlings) gebracht. Mit Hilfe zweier Kammblenden wurde die Lichtmenge auf die Verhältnisse bei der Spektroskopie mit Eisenoxidpreßlingen reduziert.(Diese Justierung erfolgte anhand der Rücklaufzeit für einen elektrischen Impuls von o.1 V am Probenstrahl. Zu verweisen ist dazu auf ein detailliertes Sermanual.)

Folgende Lösungen von Methanol in je 1 ml CCl_4 wurden gemessen. Da das durchstrahlte Volumen der Lösung 11.3 mm^3 betrug, ergab sich eine spektroskopisch erfaßte Menge an Methanol, die in der 3. Spalte der Tabelle widergegeben wird:

Tabelle Nr. 39 Methanolgehalt der Testlösungen

µl		mMol/ml		µMol
1oo	≙	3.94	≙	44.6
5o	≙	1.97	≙	22.3
2o	≙	o.79	≙	8.9
1o	≙	o.39	≙	4.5
5	≙	o.2o	≙	2.2

Die kleinen Konzentrationen lieferten Intensitäten, die auch bei der Spektroskopie der Eisenoxidpräparate erzielt wurden.

Zum Vergleich dazu einne Abschätzung des Adsorptionseffektes an einem Eisenoxidpreßling: Bei einer spezifischen Oberfläche von 23.8 m^2/g errechnet sich die vom I-R-Strahl erfaßte Oberfläche des Eisenoxids zu 5.7 x $1o^{19}$ $Å^2$. Bei 4 Adsorptionszentren pro loo $Å^2$ ergibt sich damit 3.8 µMol an erfaßbarem Adsorptiv. Dieser Wert korreliert mit den beobachteten Intensitäten, so daß angenommen werden kann, daß die adsorbierten Schichten auf dem Preßling gut erfaßt werden können. Zu Berücksichtigen sind allerdings die unterschiedlichen Übergangsmomente für

verschiedene Schwingungen, wenn diese Werte auf andere Moleküle übertragen werden.

Meßwerte:

1. Korrelation Peakhöhe-Konzentration
   Alle Lösungen wurden gemessen mit Spalt=1913,
   Verstärkung 5-6, Abgleichgeschwindigkeit =112o,
   Registriergeschwindigkeit = 2 - 6, Dämpfung = 6,
   Ordinatendehnung = 1 x.

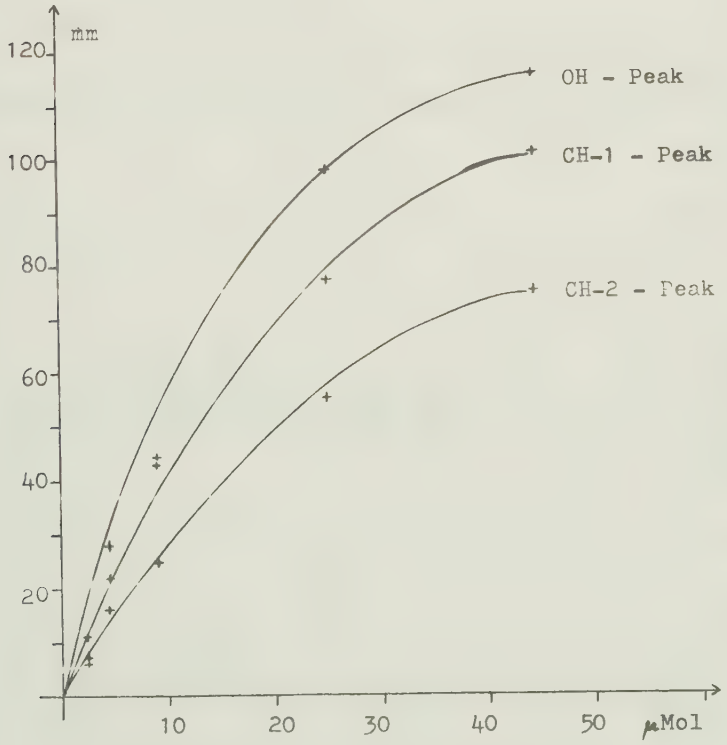


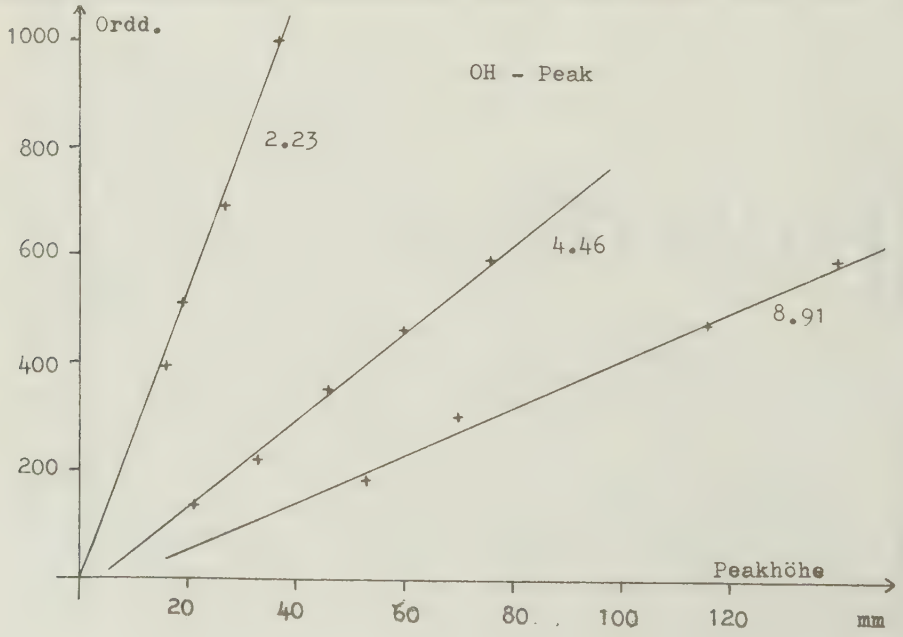
Tabelle Nr. 40 Meßwerte des Methanoltestspektrums

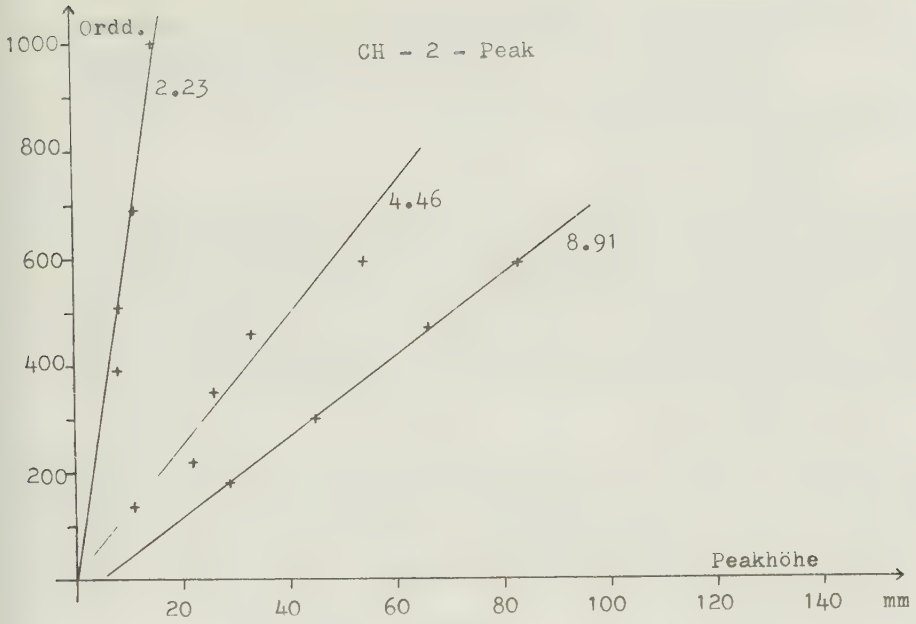
Konzentration	Peaklage (cm^{-1}) OH,CH-1,CH-2	Intensität (mm)	Halbwertsbreite (cm^{-1})
44.6	3345	116	23
	3342	116	24
	2952	1o1	8
	295o	1oo	8
	2826	75	2
	2824	76	4
22.3	3342	98	2o
	334o	96	2o
	2939	78	6
	2941	77	5
	2826	55	3
	2825	54	2
8.9	3344	44	2o
	3342	43	21
	2941	43	5
	294o	43	6
	283o	26	2
	2829	25	2

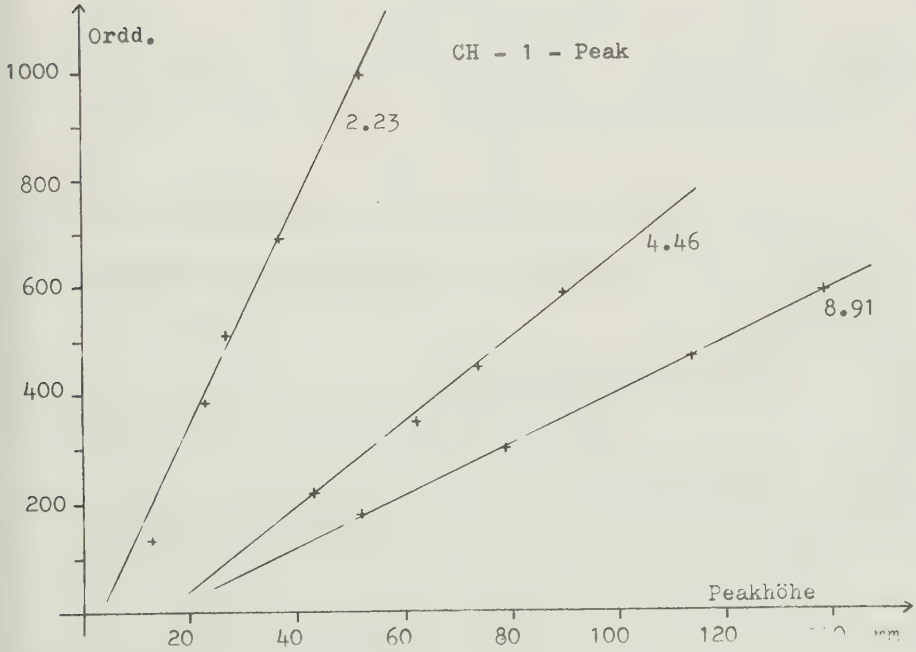
Konzentration	Peaklage (cm^{-1}) OH, CH-1,CH-2	Intensität (mm)	Halbwertsbreite (cm^{-1})
4.46	3343	22	22
	2938	28	5
	2830	16	3
2.23	3383	7	16
	2932	11	5
	2872	6	3

2. Korrelation Peakhöhe zu Ordinatendehnung bei verschiedenen Peaklagen Tabelle Nr. 41

		Peakhöhe mm		
Konzentration Mol	Ordinatendehnung 200 = 1x	OH	CH - 1	CH - 2
8.91	180	53	52	29
	300	70	79	45
	470	116	114	66
	590	140	139	83
4.46	136	21	13	11
	220	33	43	22
	350	46	62	26
	461	60	74	33
	590	76	90	54
2.23	390	16	23	8
	510	19	27	8
	690	27	37	11
	1000	37	52	15



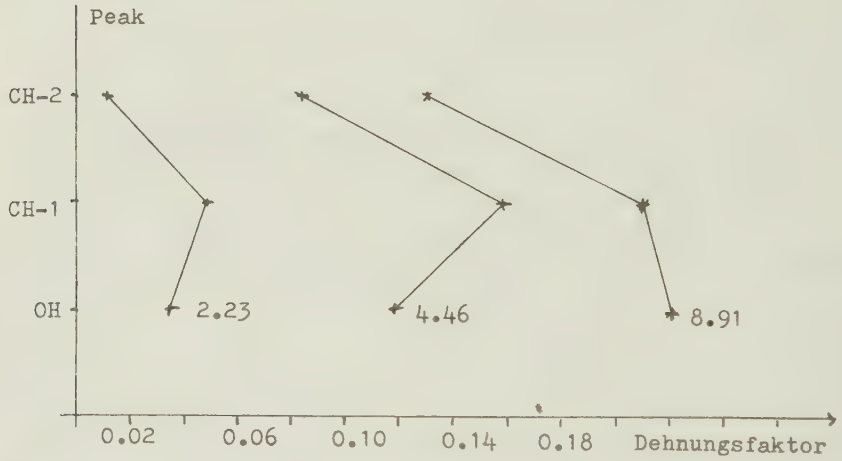

Ordd.
CH - 2 - Peak
2.23
4.46
8.91
1000
800
600
400
200
Peakhöhe
20
40
60
80
100
120
140
mm


Ordd.
CH - 1 - Peak
2.23
4.46
8.91
1000
800
600
400
200
Peakhöhe
20
40
60
80
100
120
mm

Die Diagramme zeigen einen guten linearen Zusammenhang. Die Nullpunktverschiebungen ergeben sich durch die notwendigen Änderungen in der Verstärkereinstellung und den daraus resultierenden Nachjustierungen der Kammblenden.

3. Ordinatenlinearität

Aus den unter 2) beschriebenen Korrelationen läßt sich der Dehnungsfaktor, das Verhältnis von Ordinatendehnung zu Peakhöhe, ableiten. Er entspricht der Steigung der Geraden Peakhöhe/Ordinatendehnung. In dem folgenden Diagramm ist der Dehnungsfaktor in Abhängigkeit von den drei untersuchten Peaklagen dargestellt.



Bei einer strengen, von der gewählten Ordinatendehnungseinstellung unabhängigen Reproduzierbarkeit des Spektrums, müßten sich parallele Geraden ergeben.

Für die CH - Peaks, die der Poisson-Verteilung entsprechen, ist dies annähernd erfüllt, womit die Reproduzierbarkeit des Spektrums auch in dieser Hinsicht nachgewiesen ist.

Für die OH - Peaks gelten andere Vorraussetzungen, da sie eine Gauß-Verteilung (nicht aufgelöste Multipletts für die verschiedenen Wasserstoffbrücken) widergeben.

4. Korrelation von Verstärkereinstellung zu Peakhöhe und Halbwertsbreite

Die Messungen wurden an Probenmengen von 22.3 µMol durchgeführt.

Tabelle Nr.

	Peakhöhe mm			Halbwertsbreite mm.		
Verstärkung	OH	CH - 1	CH - 2	OH	CH - 1	CH - 2
5.5	93	67	43	20	7	3
6.0	97	77	55	20	6	3
6.5	98	78	56	20	5	2
7.0	93	75	52	18	5	2

Die Variationsbreite der Verstärkung ist bei diesen kritischen Einstellungen natürlich gering. Trotzdem lassen sich zwei Trends feststellen: Die Peakhöhe wird kaum beeinflußt, wohl aber die Peakschärfe (Halbwertsbreite). Eine optimale Verstärkereinstellung bringt also eine bemerkenswerte qualitative Verbessserung der Spektren.

5. Einfluß der Registriergeschwindigkeit und des Spaltprogramms

Die Variation beider Einstellungen innerhalb der praktisch möglichen Grenzen (Slit von 1860 bis 2480) bringt keinen meßbaren Einfluß auf die Peaks. Dies ist ein Folge der schlechten Auflösung des Geräts, die durch die großen Spaltbreiten bedingt ist.

Alle in dieser Arbeit dargestellten Spektren wurden mehrmals auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft.

15.2 Katalog der IR - Spektren

Die Spektren sind mit Angaben über experimentelle Details im Anhang zusammengestellt.

Die Bezeichnung var. --- gibt eine stufenlose Einstellung der Ordinatendehnung an.

Es wurden vermessen:

1) unbelegte Proben
2) Fe_2O_3 + Na_2CO_3aq, $FeCO_3$
3) + H_2O, + D_2O
4) + Methanol, + Äthanol, + Cyclohexanol, + Deutero-Cyclohexanol, + Allylalkohol
5) + Cyclohexen, + Benzol
6) + NH_3, + Cyclohexylamin, + Di-methyl-amin, + Tri-methyl-amin, + Pyridin
7) + Ameisensäure-methyl-ester, + Essigsäure-äthyl-ester, + Acetanhydrid

15.3 Diskussion

Mit aufwendig konstruierten IR - Geräten ist es nie ein Problem, ein "Spektrum" zu erhalten. Die Frage, ob dieses Spektrum den zu untersuchenden chemischen Sachverhalt wiedergibt, ist damit noch keineswegs entschieden. (Diese überkritisch anmutende Feststellung gilt natürlich vor allem für Messungen, die an der Leistungsgrenze des Gerätes liegen.) Selbst Reproduzierbarkeit ist ein zwar wichtiges, aber noch kein ausreichendes Kriterium. Die Bandenform, die Peaklage und im Zweifelsfall servicetechnische Kriterien (z. B. Beobachtung der Trägheit des Feder - Servo - Systems bei externen Einflüssen, Veränderung der Bande bei Variation der Verstärkereinstellung oder der Spaltbreite usw.) sollten zur Entscheidung herangezogen werden.

15.3.1 Apparative Gesichtspunkte

Das Kardinalproblem bei den Untersuchungen an Eisenoxidpräparaten war, eine über den gesamten zu beobachtenden Spektralbereich ($4000\ cm^{-1}$ bis $1000\ cm^{-1}$) noch ausreichende Lichtmenge am Thermoelement zu erhalten. Es konnte nur durch das Registrieren der Spektren bei hohen Spaltbreiten (typisch ca. $2000\ \mu m$ bei $4000 cm^{-1}$) gelöst werden. Ein korrekter Betrieb war unter diesen Bedingungen bei der vom Hersteller angebotenen Geräteausstattung nicht möglich. Erst die bereits erwähnten Eingriffe am Gerät schufen die zu fordernden Minimalbedingungen.
Die technischen Änderungen an der Verstärkereinheit wurden so vorgenommen, daß eine kleine Unsymmetrie zu Gunsten des Probensignals entstand (und damit zu Gunsten der Demonstration des Adsorptionseffekts), die von der Geräteeinstellung (innerhalb der sinnvollen Variationsbreite) unabhängig war. Diese Unsymmetrie wurde so dosiert, daß die üblichen servicetechnischen Kriterien, die der Hersteller für den korrekten Betrieb angibt, erfüllt blieben und Leerspektren lediglich die auch in allen Festkörperspektren vorhandene Luft-CO_2-Bande (f.d. asymmetrische Schwingung) bei $2350\ cm^{-1}$ wiedergaben. (Diese Bande ist

durch Überschwingeffekte bei manchen Festkörperspektren stark ausgeprägt.) Solche Tests wurden bei Geräteeinstellungen vorgenommen, wie sie für das Registrieren der Festkörperspektren erforderlich waren. Der Streuuntergrund der Festkörper, der die kritischen Geräteeinstellungen notwendig macht, wurde dabei durch Anlegen einer entsprechenden Vorspannung am Detektor simuliert.
Die beschriebenen konstruktiven und servicetechnischen Maßnahmen waren erforderlich, um einerseits überhaupt Spektren von akzeptabler Qualität zu erhalten, und andererseits mögliche Artefakte zu erkennen und auszuschließen.
Die Testspektren von Methanol dienten dazu, den Nachweis zu führen, daß die zu erwartenden kleinen Effekte noch zu messen waren. Außerdem sollte unter der Voraussetzung der Reproduzierbarkeit der Spektren die Variationsbreite wichtiger Geräteeinstellungen bei ohnehin kritischer Betriebsart getestet werden.
Als Ergebnis kann festgestellt werden:

1) Das Gerät läßt nach meßmethodischen und servicetechnischen Kriterien eine korrekte Wiedergabe der zu messenden chemischen Sachverhalte erwarten.
2) Die an den Eisenoxidpräparaten zu messenden Grenzkonzentrationen sind noch zu erfassen.
3) Die hohen Spaltbreiten vermindern die Qualität der Spektren (schlechte Auflösung von Multipletts), sie stellen ihre Aussagefähigkeit aber nicht prinzipiell in Frage.
4) Die Geräteeinstellung läßt sich in gewissen Grenzen ohne Einschränkung auf die Vertrauenswürdigkeit der Meßergebnisse variieren.
5) Die optimale Geräteeinstellung liegt vor bei maximaler Abgleichgeschwindigkeit, einer Registriergeschwindigkeit, bei der die Aufzeichnung eines Spektrums von 4000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} ca. eine Stunde dauert und einer für jeden Einzelfall guten Abstimmung der drei Gerätefunktionen Ordinatendehnung, Spaltprogramm, Verstärkung. Die Spaltprogrammeinstellung lag dabei nie unter 1600 μm Anfangsweite. Kritisch ist die Wahl der Verstärkereinstellung. Sie konnte erst durch den nachträglichen Einbau eines Feinvortriebs zufriedenstellend beherrscht werden.

In der Praxis wurde die optimale Einstellung immer im Bereich zwischen 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} getestet und gefunden. Zwischen 2000 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} mußte die Verstärkung zurückgenommen, zwischen 1300 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} wieder auf höhere Empfindlichkeit nachreguliert werden. Unter 1000 cm^{-1} konnte keine ausreichende Qualität mehr erzielt werden, was sowohl am Absorptionsverhalten des Eisenoxids als auch an dem der CaF_2 - Fenster liegt.

15.3.2 IR - Preßlinge

Die Dicke der Preßlinge betrug ca. 0.03 mm. Sie füllten etwa das 6 - fache Volumen eines gleichschweren Einkristalls aus. 5 Volumenanteile standen zur Diffusion der gasförmigen Adsorptive in das Innere eines Preßlings zur Verfügung. Damit erscheinen die zu beoachtenden Chemisorptionsreaktionen im Vergleich zu den lockeren pulverförmigen Proben nicht entscheidend behindert. Ebenso sollten interglobulare Effekte keine entscheidende Rolle spielen.
Mit Ausnahme der mit Ammoniak belegten Proben (aus Fe_2O_3 III präpariert, Spektren Nr. 22 und 23) wurde für die IR - Untersuchungen Fe_2O_3 II verwendet.

15.3.3 Qualität der Spektren, Untergrund, Kontaminationseffekte

1) Die erreichbare Qualität der Spektren wird anhand einzelner Beispiele demonstriert:
   a) Spektrum Nr. 7 zeigt das Spektrum von adsorbiertem Wasser und Wasserdampf (ca. 15 Torr) auf dem Hintergrund eines Eisenoxidpreßlings. Das Rotationsspektrum von gasförmigem Wasser ist deutlich zu erkennen.
   b) Die Valenzschwingungen der oberflächenständigen OH - Gruppen sind dargestellt in den Spektren Nr. 9, 11, 15, 16, 18, 20, 23 und 27.
   c) Die Auflösung der CH - Multipletts ist zu erkennen bei den Spektren Nr. 16, 21 und 25.

d) Für das Fingerprint - Gebiet stehen die Beispiele der Spektren 15, 16 und 27.

Grundsätzlich hängt die erreichbare Qualität natürlich vom Adsorptionszustand der Probe, und da normalerweise gegen Vergleichspreßlinge gemessen wurde, von der jeweilig sich bildenden Differenz bei der beobachteten Peaklage ab.

2) Der Streuuntergrund, der durch den Festkörper hervorgerufen wird, zeigt sich an den unkompensierten Spektren Nr. 6 und 14(2). Es wurden dafür keine unbelegten Proben verwendet, da durch die Widergabe des Adsorptivs die Geräteeinstellung objektiv getestet werden konnte. Er nimmt im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} kontinuierlich ab und steigt bis 1000 cm^{-1} wieder stark an.

3) Der Kontaminationseffekt im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} wird am Spektrum Nr. 1 deutlich. Der Intensitätsunterschied zwischen (1) und (2) wird nicht durch eine fortschreitende Kontamination der Probe verursacht. Der Kontaminationseffekt wird vielmehr durch die Desorption flüchtiger Bestandteile, die vorher zum Gesamtuntergrund beitrugen, hervorgehoben. (3) zeigt den unkompensierten Vergleichspreßling. Signifikant sind also die negativen Peaks. Die Peakshifts gegenüber (1) und (2) erklären sich aus Kompensationseffekten.
Der Kontaminationseffekt ist über den ganzen Spektralbereich in den Spektren Nr. 6 und 23 zu sehen. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Spektren durch hohe Ordinatendehnung auf maximale Demonstration angelegt sind.
Bei allen zur Diskussion stehenden Spektren muß die Kontamination zwar berücksichtigt werden, sie kann aber durch das Adsorptiv verdeckt sein.
Zur Aufklärung der chemischen Natur der Kontamination werden zum Vergleich die Spektren Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 31 herangezogen. Die Kontamination wird hervorgerufen durch adsorbierte organische Substanzen (C-H-Peaks), die nach Oxidation durch den Festkörper auch Ausheizprozeduren von 400 ^{o}C im Hochvakuum überstehen. Spektrum Nr. 1 zeigt diese Restkontamination.
Durch die Adsorption von Benzol an α - Fe_2O_3 wurde dieser Effekt absichtlich herbeigeführt, was durch den Vergleich des Spektrums

Nr. 1 mit Nr. 6 belegt wird. Die Spektren Nr. 5 und Nr. 6 zeigen diesen Vorgang. Die Intensität der Banden im Spektrum Nr. 6 (und nachträglich durchgeführte Kohlenstoffanalysen, die an drei verschiedenen Proben 10, 12 und 15 mMol C/100g erbrachten) weisen auf eine stärkere Kontamination der Probe hin, als bei der Probe des Spektrums Nr. 1. Wichtig ist außerdem der Shift (Vergleich Spektrum Nr. 5 mit Nr. 6) der C-H-Banden in den aliphatischen Bereich. Es hat also eindeutig eine den aromatischen Ring zerstörende Reaktion stattgefunden. Es kann sich dabei nur um eine Oxidationsreaktion handeln. Hinweise darauf geben der C_{1s} - Peak in ESCA - Spektren (Kap. 16) und die den Kontaminationseffekt begleitende Reduktion des Festkörpers, die sich im IR - Spektrum durch eine erhebliche Zunahme der Absorption über den ganzen beochteten Spektralbereich bemerkbar macht.
Die Spektren Nr. 2 (2), 3, 4 und 31 weisen beim Vergleich mit den Spektren Nr. 1 und Nr. 6 auf Carboxylat- und Carbonatstrukturen hin. Die beiden intensiven Banden zwischen 1600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} (Maxima zwischen 1550 und 1570) und zwischen 1500 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} (Maxima zwischen 1440 und 1460) können den antisymetrischen und symetrischen C-O-Schwingungen der Carboxylatgruppen (Spektrum 3,4,31), die Bande bei 1350 cm^{-1} (2(2)) dem Carbonation zugeordnet werden. Es ist klar, daß kein einheitliches Kontaminationsprodukt und deshalb auch nicht exakt die gleichen Peaklagen zu erwarten sind.
Spektrum Nr. 10 zeigt einen für die ganzen Untersuchungen wichtigen Effekt: Die Dekontamination bei Adsorption eines im Überschuß angebotenen Adsorptivs. Zu beachten sind die Veränderungen der Peaklagen und der Intensitäten im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1}. Die Verdrängungsreaktion von Kontaminationsprodukten durch Wasser in Abhängigkeit von der Einwirkzeit wird deutlich demonstriert.

15.3.4 Die Adsorption von H_2O und D_2O

Die Untersuchungen sind in den Spektren Nr. 7 bis 12 zusammengefaßt. Es wurden die Ausheiztemperaturen und die Vakuumbedingungen variiert. Ferner wurde H_2O bzw. OH gegen D_2O bzw. OD getauscht.

Ergebnisse:
Spektrum Nr. 7 zeigt die Adsorption von H_2O unter seinem Gleichgewichtsdruck bei Zimmertemperatur. Zu sehen sind Andeutungen von OH - Gruppen im Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 3000 cm^{-1}, die breite Bande zwischen 3700 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} von offenbar physisorbiertem Wasser, ferner das Rotationsspektrum gasförmigen Wassers.
Spektrum Nr. 8 zeigt die Veränderungen nach verschiedenen Entgasungs- und Ausheizprozeduren. Prinzipiell ist dazu zu bemerken, daß der Aufheizeffekt durch die Infrarotstrahlung unbekannt ist. Die Temperaturangaben beziehen sich also auf die Vorbehandlung im Reaktionsrohr. Beim Vergleich der Spektren ist außerdem die Ordinatendehnungseinstellung zu beachten.
Bei Spektrum Nr. 8 (1) erkennt man noch einen Rest physisorbierten Wassers. Die beiden Signale mit den Maxima bei 3500 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} stammen offenbar von chemisorbiertem Wasser. Ähnliche Befunde wurden an Aerosil, Aluminiumoxid und Alumosilikaten gefunden. Spekulationen über die Art der chemischen Wechselwirkung reichen von isolierter Wasserstoffbrückenbindung zwischen der H_2O - Molekel und oberflächenständigen OH - Gruppen bis Chemisorption an einem Lewis - Säure - Zentrum. Zu verweisen ist hier auf allgemeine Darstellungen (21).
Da OH - Signale für isolierte OH - Gruppen (höher als 3700 cm^{-1}) noch schwach ausgeprägt sind, ist zumindest bei der Bande bei 3340 cm^{-1} die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung die naheliegende Interpretation.
Spektrum Nr. 8 (2) zeigt einen gegenüber Nr. 8 (1) geringeren Adsorptionszustand der Probe. Der Bereich hochfrequenter OH - Schwingungen ist nun deutlich ausgeprägt, der "Wassersack" im Einklang mit diesem Befund verschwunden, ebenso die Bande bei 3340 cm^{-1}. Die Bande mit dem Absorptionsmaximum von 3590 cm^{-1} zeigt an der niederfrequenten Seite Satelliten. Andererseits ist diese Bande bei Nr. 8 (1) als Schulter im höherfrequenten Bereich zu erkennen. (Dieser Standard läßt den veränderten Adsorptionszustand abschätzen.) Sie wird ebenfalls den OH - Schwingungen chemisorbierten Wassers zugeordnet.
Der Vergleich mit Spektrum Nr. 9 stützt diese Annahme. Der Peak bei 3590 cm^{-1} ist nun nur noch als kleine Schulter zu sehen.

(Der steile Abfall ist durch die hohe Ordinatendehnung bedingt.)
Der Bereich der oberflächenständigen OH - Gruppen wird später diskutiert.
Spektrum Nr. 10 zeigt die Adsorption von H_2O in Abhängigkeit von der Einwirkzeit im Bereich der Deformationsschwingung. Auffällig ist die Bande bei 1700 cm^{-1} bei Nr. 10 (2), (3) und (4). Es ist zunächst naheliegend, diese Bande der Carbonylschwingung einer durch die Einwirkung von Wasser entstandenen freien Säure (Carboxylatstruktur der Kontaminationsprodukte) zuzuordnen. Diese Interpretation ist jedoch nicht in Einklang damit zu bringen, daß die die Bande nach 20 min. schon fast verschwunden ist und ihre maximale Intensität beim Vergleich von (2) mit (3) allenfalls nach wenigen Minuten, möglicherweise sogar nach einer Einwirkzeit von unter 2 min. erreicht. Die Desorption der Säure müßte gemäß den experimentellen Bedingungen innerhalb kurzer Zeit bei Raumtemperatur nahezu quantitativ ohne Vakuumbehandlung erfolgen, da sonst die Intensität der Bande zumindest nicht abnehmen sollte. Dieser Befund steht im Widerspruch zu allgemeinen Erfahrungen der Oberflächenchemie: Säuren sind gut haftende, schwer desorbierbare Species bei hydrophilen Oberflächen.
Alternativ ist die Zuordnung der Bande bei 1700 cm^{-1} zur Deformationsschwingung adsorbierter Wassermoleküle bei ungewöhnlich hoher Frequenz und Intensität zu diskutieren. Der Shift gegenüber nichtadsorbiertem, flüßigem Wasser (1645 cm^{-1}) wäre allerdings beträchtlich. Bei Mehrschichtenadsorption werden im Allgemeinen Verschiebungen zu kleineren Frequenzen, 1640 cm^{-1} bis 1620 cm^{-1}, an Zeolithen aber immerhin ein entgegengesetzter Shift nach 1665 cm^{-1} beobachtet.
Die Deformationsschwingung würde also sowohl bei hoher Energie, als auch mit einer erheblichen Dipolmomentänderung erfolgen. Im Vergleich dazu ist die "normale" Deformationsschwingung bei der Geräteeinstellung noch nicht zu erkennen.
Als naheliegende Interpretation (bei Zuordnung zur Deformationsschwingung) für diesen Befund, zusammen mit dem Intensitätsverlauf der Bande, ist die Adsorption von H_2O an aktive O^{2-}-Ionen anzusehen, der eine Dissoziation von Wasser und damit die Ausheilung des Kristallfehlers folgt.

Die Reaktion der Oberfläche mit D_2O ist in den Spektren Nr. 11 und Nr. 12 dargestellt. Die vollständige Substitution von H gegen

D dauert demnach ca. 50 Stunden. Diese lange Reaktionszeit mag auf den gepreßten Zustand der Probe zurückzuführen sein.
Auf die Deuterierungsreaktion wird nochmals im Zusammenhang mit der Reaktion von Deutero - Cyclohexanol eingegangen.

15.3.5 Alkohole

Die untersuchten Alkohole sind in den Spektren Nr. 13 bis Nr. 20 dargestellt.
Das Gebiet der OH - Valenzschwingungen wird später behandelt. Interessant und offenbar typisch ist der Bereich zwischen 1250 cm^{-1} und 1050 cm^{-1}. Es ist das Gebiet der CO - Streckschwingungen. Auffällig sind drei Banden, die allen untersuchten Alkoholen nahezu gleiche Lagen aufweisen: Die Maxima liegen bei 1240 cm^{-1} bis 1220 cm^{-1}, 1130 cm^{-1} bis 1120 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} bis 1060 cm^{-1}.
Es ist darauf hinzuweisen, daß der Festkörper in diesem Bereich selbst stark absorbiert und daß sich hier kleinere Bandenverschiebungen durch Kompensationseffekte mit dem Vergleichspreßling ergeben können.
Bei Untersuchungen z. B. an Aluminiumoxiden (23) wurden ähnliche Peaklagen festgestellt und im Vergleich mit den entsprechenden Alkoholaten als CO - Schwingungen von Alkoxylgruppen interpretiert. Den verschiedenen Peaklagen wurden verschiedene Reaktionszentren zugeordnet.
Diese Oberflächenverbindungen lassen sich ebenso gut als Äther interpretieren. Da sie selbst auf einem schwingenden System sitzen, sollten kollektive Schwingungsformen eine große Rolle spielen. Es erscheint von diesem Konzept her sinnvoll, den verschiedenen Peaklagen Kombinatiosschwingungen zuzuordnen, zwischen Schwingungen der Adsorptive und den in diesem Bereich bereits recht intensiven Festkörperschwingungen.
In diesem Gebiet liegen auch die C-OH - Schwingungen. Sie könnten an Lewis-Säure-Zentren chemiesorbiertem Alkohol zugeschrieben werden.
Die Spektren Nr. 13 und Nr. 14 zeigen mit Methanol belegte Proben unter unterschiedlichen Bedingungen. Bei Spektrum Nr. 13 (1) und (2) ist physisorbiertes Methanol zu erkennen. Die Bande bei

1745 cm^{-1} zusammen mit den niederfrequenten Satelliten im C-H-Valenzbereich deuten auf die Bildung von Formaldehyd hin. (Die Oxidation von Methanol wurde bereits in Kap. 7.1 beschrieben. Sie bleibt aber offenbar auf der Stufe von Formaldehyd nicht stehen.)

Spektrum Nr. 14 zeigt chemisorbiertes Methanol. Die Bande bei 1200 cm^{-1} demonstriert den bereits erwähnten Kompensationseffekt.

In Spektrum Nr, 15 ist adsorbiertes Äthanol zu sehen. Außer im CH-Valenz- und im CH-Deformationsbereich, der bei Äthanol erwartungsgemäß reicher gegliedert ist, sind keine signifikanten Unterschiede in den Peaklagen im Vergleich zu Methanol festzustellen.
Bei den Spektren Nr. 16 und Nr. 17 sind adsorbiertes Cyclohexanol und Deuterocyclohexanol dargestellt. Ein Isotopeneffekt im Bereich der C-OH - bzw. der C-OD - Schwingungen ist nicht zu erkennen. (Auf den Bereich der OH- und OD-Valenzschwingungen wird in der Diskussion der OH - Gruppen näher eingegangen.

Bei den Spektren Nr. 16 und Nr. 17 sind adsorbiertes Cyclohexanol und Deuterocyclohexanol dargestellt. Der Isotopeneffekt ist im Bereich der OH- bzw. OD - Schwingungen zu erkennen, (es wird darauf in der Diskussion der OH - Gruppen näher eingegangen) im Übrigen sind die Spektren identisch.
Spektrum Nr. 19 und Nr. 20 zeigen adsorbierten Allylalkohol. Auffallend sind die schwachen Signale im Bereich der C-H-Valenzschwingungen. Im Spektrum Nr. 19 (2) ist die Vinylbande bei 3000 cm^{-1} noch erkennbar. Im Bereich der Kohlenstoffdoppelbindung sind zwei Banden bei 1665 cm^{-1} und 1645 cm^{-1} zu sehen. Zusammen mit Nr. 19 (1) deutet dies auf ein nicht einheitliches Produkt hin. Das Spektrum Nr. 19 (1) zeigt die typische Kontaminationsstruktur mit den Peaklagen 1535 cm^{-1} und 1440 cm^{-1}. Spektrum Nr. 20 zeigt adsorbierten Allylalkohol ohne merklichen Kontaminationseffekt.

15.3.6 Cyclohexen

Der Vergleich der Spektren Nr. 21 (1) und (2) demonstriert die Chemisorption von Cyclohexen mit dem Verschwinden der Vinylbande und mit dem Auftauchen der für Alkoholate typischen drei Banden

im Bereich von 1250 cm^{-1} bis 1080 cm^{-1}. Der Peak bei 1450 cm^{-1} ist der C-H- Sissoring-Deformationsschwingung zuzuordnen. Die breite Bande zwischen 1400 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} stellt mehrere nicht aufgelöste Deformations- und Kombinationsschwingungen.

15.3.7 Amine

Die IR - Spektren der Amine (Nr. 22 - Nr. 29) sollten Aufschluß über den Adsorptionsmechanismus und die Bindungsverhältnisse liefern. Zu diskutieren sind folgende Modelle:

1) Die Adsorption des Amins nach einem Broensted- Säure-Base-Modell als Ammoniumverbindung
2) Die koordinative Bindung an ein Lewis-Säure-Zentrum
3) Die Bindung durch Wasserstoffbrückenbindung an oberflächenständige OH - Gruppen
4) Die dissoziative Adsorption mit der Bildung des entsprechenden Amids

Informationen sind zu erwarten im Bereich der NH- - Valenz- und der NH - Deformationsschwingungen, bei Beobachtung der Shifts der Peaks und der variierten Ausheiz- und Entgasungsbedingungen.
Spektrum Nr. 22 (1) zeigt die Adsorption von Ammoniak über Wasserstoffbrückenbindung in polymolekularer Schicht. Die experimentellen Bedingungen, unter denen Spektrum Nr. 22 (2) aufgenommen wurde, reduzieren den Physisorptionseffekt deutlich. Auffallend ist der Shift gegenüber Nr. 22 (1) im Bereich der NH-Deformationsschwingung zu kleineren Frequenzen.
Spektrum Nr. 23 (2) zeigt die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung chemisorbierten Ammoniaks bei 3460 cm^{-1} und 3510cm^{-1}. Die Bande von 3030 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} deutet allein schon wegen ihrer Breite auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Bei Spektrum Nr. 23 (1) ist diese Bande verschwunden. Die NH-Valenzschwingung ist aber noch zu sehen. Der Bereich der NH-Deformationsschwingungen liefert wegen des Kontaminationseffektes keine Information.
Die Spektren Nr. 24 und Nr. 25 zeigen adsorbiertes Cyclohexylamin. Auffällig ist auch hier der Shift der NH-Deformationsschwingung zu niederen Frequenzen bei geringerem Adsorptionsgrad. Der Peak bei

3220 cm^{-1} deutet auf Wasserstoffbrückenbindung hin. Im Bereich der NH-Valenzschwingungen findet sich allenfalls eine Andeutung bei der gleichen Peaklage wie in Spektrum Nr. 23 (1).
In Spektrum Nr. 26 erkennt man adsorbiertes Dimethylamin. Die NH - Signale sind erwartungsgemäß bei einem sekundären Amin ziemlich schwach. Immerhin ist auch hier im Bereich um 3500 cm^{-1} eine schwache Bande zu erkennen.
Spektrum Nr. 27 zeigt die Adsorption von Trimethylamin. Die Bande bei 3630 cm^{-1} bei Nr. 27 (1) ist der OH - Valenzschwingung chemisorbierten Wassers zuzuordnen. NH - Signale fehlen sowohl im Valenz- als auch im Deformationsschwingungsbereich. Dies bestätigt die Erwartungen bei einem Spektrum eines tertiären Amins. Die Bande bei 2960 cm^{-1} ist der symmetrischen CH - Valenzschwingung der Methylgruppen zuzuordnen.
Die Spektren Nr. 28 und Nr. 29 zeigen adsorbiertes Pyridin. Bei Spektrum Nr. 28 ist der Kontaminationseffekt als Folge der Peaktionsbedingungen bereits stark ausgeprägt. Im Kontrast dazu ist bei Spektrum Nr. 29 eine Probe dargestellt, die wie unter 10.6 beschrieben präpariert wurde. Sie wurde anschließend an Luft gepreßt und vermessen. Dss Spektum zeigt physisorbiertes oder über Wasserstoffbrücken gebundenes, durch die feuchte Luft aus seinem Chemisorptionszentrum verdrängtes Pyridin mit den Peaklagen 1445cm^{-1} und 1605 cm^{-1}.
Nr. 28 zeigt dagegen Pyridin als Lewis-Base adsorbiert, mit den peaklagen 1630 cm^{-1} und 1460 cm^{-1}. Die NH-Deformationsbande bei 1545 cm^{-1} für protoniertes Pyridin fehlt. Die Zuordnung der Banden erfolgte auf Grund entsprechender Literaturwerte. (24)
Spektrum Nr. 28 beweist die Existenz von Lewis-Säurezentren. Die Adsorption der anderen untersuchten Amine wird zusammen mit den Erfahrungen aus Kap. 10 ebenfalls als Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung interpretiert. Der Vergleich der Aminspektren untereinander stützt bei Beachtung der experimentellen Bedingungen diese Annahme und schließt andere Modelle aus:
Die Amidbildung erscheint schon wegen der moderaten experimentellen Bedingungen unwahrscheinlich. Die Tatsache, daß im Spektrum von Dimethylamin die NH-Valenzschwingung noch zu erkennen ist, stützt diese Interpretation.
Hinweise auf Ammoniumverbindungen sind in keinem der Aminspektren zu erkennen.

Die Wasserstoffbrückenbindung spielt nur bei hohen Adsorptionswerten eine Rolle, was durch das Verschwinden dieser Banden nach massiveren Entgasungsprozeduren bestätigt wird.

15.3.8 Ester

Die Spektren Nr. 30 und Nr. 31 zeigen Adsorptionsreaktionen von Ameisensäuremethyl- und Essigsäureäthylester.
In den Spektren 30 (1) und (2) ist die Carbonylbande deutlich ausgeprägt. Bei Zimmertemperatur (1) tritt offenbar noch keine Verseifung ein. Bei (2) ist die Verseifung gerade noch zu erkennen, wird aber durch physisorbierten Ester fast verdeckt. Die Untersuchungen mit Ameisensäureester wurden abgebrochen, da der Ester die Viton - Dichtungen der Hochvakuumanlage stark angriff.
An Spektrum Nr. 31 ist die Chemisorption von Essigester nach der Verseifung zu sehen. Die charakteristischen Banden bei 1530 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} für die asymmetrische- und symmetrische CO-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe ist gegenüber Acetanhydrid (Nr.4 und Nr.3) zu kleineren Frequenzen verschoben, die Bindungsordnung ist also etwas erniedrigt. Im Einklang mit den Ergebnissen aus Kap. 13 wird dies auf die Wechselwirkung der basischen Zentren der Oberfläche mit dem Carboxylatkohlenstoff zurückgeführt.

15.3.9 OH - Gruppen

Die OH - Valenzschwingungen der oberflächenständigen OH - Gruppen werden anhand der Spektren Nr. 9, 11, 12, 15, 16, 18, 20, 23 und 27 diskutiert.
Spektrum Nr. 12 beweist durch das Verschwinden der OH - Peaks bei erschöpfender Deuterierung, daß keine Artefakte vorliegen.
Die den OH - Schwingungen zuzuordnenden Peaks liegen alle über 3600 cm^{-1}. Die auffälligste Bande liegt bei 3750 cm^{-1}. Es handelt sich der Peakform (Poisson-Verteilung) nach um das Signal einer isolierten OH - Gruppe. (25) Im höherfrequenten Bereich ist eine breite Bande zu erkennen mit dem Absorptionsmaximum 3860 cm^{-1}.

Die kleineren Peaks bei 3690 cm^{-1} und 3605 cm^{-1} sind nicht zweifelsfrei isolierten OH - Peaks zuzuordnen, da sie im Spektrum Nr. 9 fast fehlen. Demnach könnten sie auch den OH - Valenzschwingungen chemisorbierten Wassers zuzuschreiben sein.
Auffällig ist die gleiche OH - Struktur bei allen erhaltenen Spektren mit Ausnahme von Spektrum Nr. 20 (Allylalkohol) in dem die Intensität des Peaks bei 3750 cm^{-1} wesentlich kleiner ist. Die OH - Gruppe hat also mit dem Allylalkohol reagiert. Diese Interpretation wird durch die hohen Adsorptionswerte von Allylalkohol im Vergleich zu den sonst untersuchten Adsorptiven gedeckt.
Die Interpretation der verschiedenen Peaklagen für die OH - Schwingungen kann nach unterschiedlichen Kriterien vorgenommen werden. Aufgrund der chemischen Umgebung solcher isolierter OH - Gruppen sind Vergleiche anzustellen mit Peaklagen, wie sie in Spektren freier OH - Radikale gefunden wurden. Sie liegen im Bereich von 3800cm^{-1}.

Die unterschiedlichen Peaks können Koordinationszuständen zugeordnet werden, wobei zwei verschiedene Konzepte diskutiert werden:

1) Der Koordinationszustand der OH - Gruppe je nach Anzahl benachbarter O^{2-} - Ionen (26)
2) Die Koordination der OH - Gruppen an eine verschiedene Anzahl oberflächenständiger Eisen - III - Ionen (27)

Letztlich bleiben solche Überlegungen aber doch Spekulation.
Die Breite der Bande bei 3860 cm^{-1} ist wegen ihrer hohen Frequenz schwierig zu interpretieren, da dies auf kooperative Wechselwirkungen schließen läßt, die eigentlich einen Shift zu kleineren Frequenzen erbringen sollten. Möglicherweise spielen in diesem Falle interglobulare Wechselwirkungen eine Rolle.
Spektrum Nr. 18 zeigt eine zum Teil durch Deuterocyclohexanol deuterierte Probe. Das Gebiet der OH - Schwingungen ist deutlich strukturiert, die OD - Schwingungen sind allerdings nicht aufgelöst. Der OD - Bereich zwischen 2500 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} deckt sich nach

$$\nu_{OD} = \nu_{OH} \sqrt{\mu_{OH} / \mu_{OD}}$$

mit dem Gebiet zwischen 3420 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1}. Der intensive Peak

bei 2570 cm^{-1} entspricht unter Berücksichtigung des Isotopeneffekts dem Bereich starker Absorption um 3520 cm^{-1}.
Das Präparat befindet sich nach einer Ausheitzzeit von 16 h noch nicht in seinem für die experimentellen Bedingungen zu erwartenden Adsorptionsgleichgewicht. Dieser Befund deckt sich mit den Erfahrungen bei allen übrigen Experimenten und illustriert die Notwendigkeit langdauernder Reaktions - und Ausheitzprozeduren.
Der Bereich über 3700 cm^{-1} wird isolierten OH - Gruppen, der Bereich zwischen 3515 cm^{-1} und 3650 cm^{-1} chemisorbiertem Wasser zugeordnet. Die relativ gute Auflösung dieser Multipletts wird auf den Adsorptionszustand der Probe zurückgeführt: die Cyclohexanolatgruppen (CH - Peaks) separieren die einzelnen Zentren und drängen kollektive Effekte wie Wasserstoffbrückenbindungen zurück.

16. E S C A

Das hier verwendete Verfahren der röntgenangeregten Photoelektronenspektroskopie wird als XPS - Methode bezeichnet.

16.1 Theorie

Im Folgenden wird kurz auf die Theorie eingegangen, um die grundsätzliche Eignung dieser Methode für Oberflächenuntersuchungen nachzuweisen, aber auch deren Grenzen und die bei der Interpretation der Spektren auftretenden Probleme zu verdeutlichen.
Durch die monochromatische Anregungsstrahlung E_A werden Elektronen aller Energieniveaux E_E von $E_E \leq E_A$ emittiert, deren kinetische Energie E_K im Spektrometer genau bestimmt wird. Die Differenz beider Größen entspricht der Energie, die benötigt wird, das Elektron aus seinem gebundenem Zustand zu entfernen und bis zum Analysatormaterial des Spektrometers zu bringen. Dieser Energiebetrag stellt also im Wesentlichen die Summe dar aus Bindungsenergie E_B (die für Festkörper als Differenz des Grundzustandes zum Fermi - Niveau definiert ist), Austrittsarbeit aus dem Festkörper ϕ_F und Eintrittsarbeit in das Spektrometermaterial ϕ_{Sp} . Als Korrekturglied muß ferner ein für die vorliegenden Untersuchungen bedeutsamer, durch die isolierenden Eigenschaften des Festkörpers bedingter Aufladungseffekt Θ_A der Probe berücksichtigt werden.

Als Gleichung für die Bindungsenergie hat sich eingebürgert:

$$E_B = E_A - E_K - \phi_F - \phi_{Sp} - \Theta_A \qquad (28)$$

Da ϕ_F und ϕ_{Sp} durch die Geräteeinstellung normiert werden, sollte die Bindungsenergie bei entsprechender Eichung genau bestimmt werden konnen, solange über den Betrag Θ_A eine Aussage gemacht werden kann. Der ESCA - Prozess ist jedoch viel komplexer als hier dargestellt wurde, was zu berücksichtigen ist, wenn Lage und Form (Intensität und Halbwertsbreite) einer Bande diskutiert werden sollen.
Die Intensität einer ESCA - Bande hängt natürlich zunächst von der Häufigkeit der photoelektrischen Effekte im betrachteten Energiebereich ab. Diese wird bestimmt durch die Konzentration der in Frage kommenden Atomsorte und vom Photoionisationsquerschnitt, der dem

quantenmechanischen Übergangsmoment für den beobachteten Elektronenprozess proportional ist. Die Eindringtiefe des Anregungsstrahls beträgt bei XPS etwa 2000 Å - die Austrittstiefe jedoch, abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen jedoch nur etwa 10 Å. (Für Fe - 3s - Elektronen wurden 9,5 Å, für Fe - 2p - Elektronen 12 Å abgeschätzt.) (29) (30) Die überwiegende Anzahl der Photoelektronen verläßt den Festkörper demnach erst nach diversen energieschluckenden Sekundärprozessen. Ein ESCA - Spektrum sitzt also auf einem in der Skala für die kinetische Energie abnehmenden Berg von Untergrundelektronen, der in der Fe - 2p - Region etwa 8x höher ist, als der eigentliche Peak. Weiter hängt die Intensität von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab, wobei wenigstens zwei wichtige Komponenten berücksichtigt werden müssen:

1) Die Morphologie des Festkörpers
2) Der Kontaminations - bzw. Adsorptionszustand der Oberfläche

Außerdem ist die beobachtete Intensität natürlich ein Funktion von Geräteeigenschaften wie Anregungsleistung und -geometrie, Analysatoreffizienz, Detektionsverluste durch Spalte, Verstärkung usw. Messfehler durch apparativ bedingte Ungenauigkeiten wie Statistik der Zählung von Elektronen, Konstanz der Anregungsleistung sind ebenfalls zu berücksichtigen. Tatsächlich hängt die Intensität nur im untergeordneten Maße von der Konzentration der entsprechenden Atomsorte ab.

Die Halbwertsbreite eines Peaks wird bestimmt durch die Monochromasie der Anregungsstrahlung, der örtlich ungleichmäßigen Aufladung, die austretende Elektronen abbremst, Augereffekte, durch verschiedene Relaxationsprozesse bedingte Aufspaltung der Banden in Multipletts usw.
Insgesamt muß festgestellt werden, daß die Auswertung der Intensität und der Breite der Banden in dem hier gesteckten Rahmen undurchführbar und deshalb nicht berücksichtigt wird.
Die Lage einer Bande wird wesentlich bestimmt durch die Bindungsenergie des Elektrons. Den größten Beitrag dazu liefert das elektrostatische Feld des Atomkerns, worauf die Anwendung von ESCA als elementaranalytische Methode beruht. Dies gilt vor allem für die Elektronen der inneren Schalen, während die Energie von Valenz-

elektronen in erster Linie von Bindungseffekten abhängt und für alle Elemente zwischen 1 und 40 eV liegt.
Abschließend soll noch der chemische Shift, eine relative, von der Bindungsenergie abgeleitete, die Bandenlage betreffende Meßgröße diskutiert werden. Allgemein kann gesagt werden, daß alle Effekte, welche die negative Ladungsdichte am Ort des emittierten Elektrons erhöhen, wie Verkleinerung der Oxidationsstufe, induktive, mesomere Effekte, Erniedrigung der Bindungsordnung usw, den Meßwert in Richtung kleinerer Bindungsenergien verschiebt. Shifts zu höheren Bindungsenergien entstehen umgekehrt durch Verminderung der Elektronendichte. Bei Festkörpern, speziell bei Ionenkristallen, wirken noch strukturbedingte Änderungen der Elektronendichte (Madelungenergien) und Leitungseigenschaften des Festkörpers in komplexer Weise auf die Peaklage ein. Die Größenordnung des chemischen Shifts liegt zwischen 1 bis 6 eV, sie ist umso größer, je näher das betrachtete Emissionsniveau an der Valenzschale liegt. (Die Spektren der Valenzelektronen selbst sind mit diesem Gerät nicht zugänglich, sodaß zur Klärung chemischer Sachverhalte nur solche Effekte herangezogen werden können, die durch Orbitalwechselwirkungen der inneren Niveaux mit den Valenzorbitalen entstehen)
Berücksichtigt man die Tatsache der geringen Informationstiefe, so sind durch Auswertung der chemischen Shifts Aussagen über die Oberflächeneigenschaften eines Festkörpers zu erwarten.

16.2 Experimentelles

Die Spektren wurden an einem Gerät der Firma AEI (ES 100 A) vermessen. Als Anregungsstrahlung wurde Al_{Ka} (15 kV, 10 mA, 150 W, E_A = 1486,6 eV) verwendet. Die Proben lieferten relativ schwache Signale (typisch ca. 80 cps auf 2400 cps Untergrund in der Fe - 2p - Region). Deshalb mußten die Spektren sehr langsam registriert werden. (0,05 eV/min. Abszissenvorschub, 100 sec. Integrationszeitkonstante. Die Abszissendehnung betrug 2 eV/cm)

16.2.1 Präparation der Proben

Es wurden vermessen:

α- Fe_2O_3 II

α- Fe_2O_3 III

Eisen - II - oxalat (MERCK p.a.)

V4A Stahl

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde durch jeweils drei unabhängige Messungen überprüft. Eine geeignete und standardisierte Probenpräparation war hierfür die Voraussetzung: Sämtliche Proben wurden auf Leitsilber (Degussa) auf einem Probenträger aus Kupfer befestigt. Dazu wurde eine ca. 1/2 mm dicke gleichmäßige Schicht des durch Entgasen bei ca. 1 Torr dickflüssig gemachten Leitsilbers auf den Probenträger aufgebracht, diese mit der Probe bestäubt und bei ca. 0,05 Torr in der UHV - Schleuse bei 30° C 1 h lang ausgehärtet. Anschließend wurde bei Raumtemperatur solange evakuiert bis typisch 5×10^{-7} Torr erreicht waren. Die Stahlprobe lag als 1 mm Blechstreifen vor, der unter Stickstoff mit α- Fe_2O_3 poliert wurde. Die Verwendung von Leitsilber konnte zwar Aufladungseffekte nicht völlig ausschalten, sie jedoch auf ein reproduzierbares Maß herunterdrücken und so überhaupt die Voraussetzung für verwertbare Spektren schaffen. Das Leitsilber zeigt sein typisches ESCA - Spektrum, sowie eine Stickstoffkomponente aus dem organischen Bindemittel.

16.2.2 Messungen

Zur Klärung der interessierenden Fragen, vor allem der Redoxvorgänge, war es wichtig, absolute Werte der Bindungsenergien zu erhalten. Da die zu erwartenden Effekte in der Größenordnung von nur 1 eV lagen, mußten zudem genaue Werte für die erforderlichen Aufladungskorrekturen ermittelt werden.

16.2.2.1 Absolutkalibrierung

Das verwendete Gerät läßt nur eine Kalibrierung durch Messungen von Standardpeakabständen zu. Die Gesamtlage des Spektrums relativ zur Anregungsenergie wurde durch Messung der Peakabstände Ag 3d 5/2 - C_{1s} ermittelt mit den Energielagen Ag 3d 5/2 = 368,2 eV und C_{1s} = 284,6 eV. Für den Kohlenstoffpeak wurde ein großflockiger Graphit (S40) herangezogen. Die Eichung wurde außerdem an Referenzlinien von Pd, Cu, Au überprüft.

16.2.2.2 Aufladungskalibrierung

Alle Proben zeigten Aufladungserscheinungen, die sich in zeitabhängigen Shifts des internen Standardpeaks C_{1s} bemerkbar machten. Die Aufladungskorrektur erfolgte durch Registrieren des C_{1s} - Kontaminationspeaks nach jeder Messung. Die Verwendung des C_{1s} - Peaks (31) für mit organischen Verbindungen belegte Proben ist zwar nicht unproblematisch, aus Versuchsreihen mit Al_2O_3 und Rußen ist jedoch bekannt, daß die adsorbierten Substanzen in aller Regel (ausser Carbonsäuren und aliphatischen stickstoffhaltigen Verbindungen) gegenüber Graphit keinen Peakshift, sondern nur eine Linienverbreiterung bewirken.(32) Andere Standards wie Au, Graphit, LiF brachten keine besseren Resultate. Die Verwendung des O_{1s} - Peaks, der sich als interner Standard anbot, schied aus, da dieser bei Raumtemperatur durch adsorbiertes Wasser sehr breit ist, kein ausgeprägtes Maximum besitzt, und bei höheren Temperaturen (wegen Desorption, Phasenumwandlung des Oxids) seine Lage ändert.

16.2.3 Spektren

Es wurden die Übersichtsspektren von α- Fe_2O_3 II und α- Fe_2O_3 III aufgenommen. Ferner wurden Detailspektren von α- Fe_2O_3 II, α- Fe_2O_3 III, α- Fe_2O_3 III + Acetanhydrid, α- Fe_2O_3 III + Cyclohexanol und Eisenoxalat in der Regionen 2p 1/2, 2p 3/2, 3s und 3p und 4VA - Stahl im 2p 1/2 und 2p 3/2 Gebiet bei Zimmertemperatur vermessen. Alle Spektren wurden auf Reproduzierbarkeit geprüft.

Die Spektrensammlung ist im Anhang zusammengestellt. Alle Spektren sind als Originale dargestellt, während die angegebenen Peaklagen um die Aufladungseffekte korrigiert wurden.

Die Intensitäten (I_o) wurden jeweils auf den intensivsten Peak des Spektrums normiert.

Außerdem wurden die Shifts des 2p 3/2 - und des C_{1s} - Peaks von α- Fe_2O_3 II und α- Fe_2O_3 III + Cyclohexanol in Abhängigkeit von der Temperatur (25° C bis 300° C) gemessen (der 2p 1/2 - Peak wird bei Temperaturerhöhung zu breit). Dazu war es erforderlich, mit kleinsten Substanzmengen auszukommen, um einen Druckabfall auf unter 10^{-7} Torr möglichst zu vermeiden. Die Temperatur wurde nach Soll - Ist - Gleichstellung am Regler bestimmt.

Die Proben wurden bei Raumtemperatur so lange der Röntgenstrahlung ausgesetzt (ca. 3h), bis die Peaklage von Fe 2p 3/2 und C_{1s} konstant blieb, um der sonst erforderlichen Aufladungskorrektur zu entgehen. Erst dann wurde mit der Ausheizprozedur begonnen. Zusätzlich wurde durch Vergleich an einer Referenzprobe aus Gold, sowie des Kontaminationskohlenstoffpeaks der Goldprobe sichergestellt, daß die thermische Belastung alleine keine meßbare chemische Verschiebung erzeugt.

Die Detailergebnisse finden sich im Kapitel Diskussion.

16.3 Diskussion der XPS - Spektren

Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich darauf, einen Adsorptionsvorgang von der Seite des Adsorptivs her zu beschreiben, wobei der Festkörper möglichst unverändert erhalten bleiben sollte. Das Ziel der ESCA - Untersuchungen war es, den Adsorptionsvorgang nun von der Seite des Festkörpers aus zu betrachten. Zwei prinzipielle Reaktionsmechanismen sind denkbar:

1) Eine Säure - Base - Wechselwirkung im weiten Sinne zwischen Oberfläche und Adsorptiv, die sich durch eine gewisse Veränderung bzw. Komplettierung der Koordinationssphäre oberflächenständiger Eisenionen bemerkbar macht.

2) Ein Elektronenübergang zwischen Adsorptiv und Festkörper. Hinweise darauf geben die bei Reaktions- und Ausheiztemperaturen von deutlich über 100 °C beobachteten Redoxprozesse, die sich durch Farbvertiefung und bei längerer Reaktionszeit auch röntgenographisch nachweisen lassen.

Beide Reaktionsmechanismen sollten Auswirkungen auf die Bindungsenergie oberflächenständiger Eisenionen haben. Es ging also darum, chemische Shifts zu messen und zu interpretieren, von denen eigentlich nur einigermaßen sicher vorausgesagt werden kann, daß alle Shifts etwa in der gleichen Größenordnung liegen sollten, und daß der Reduktionsprozess

$$Fe^{3+} + e^{\ominus} \longrightarrow Fe^{2+}$$

wohl einen Shift zu kleineren Bindungsenergien bringt.
Das Problem wird dadurch kompliziert, daß die Spektren wie bei allen Übergangselementen mit unvollständig besetzten d - Niveaux eine komplexe Struktur aufweisen, die nicht nur durch verschiedene Oxidationsstufen bedingt ist, sondern als Folge von "multiplett splitting" (spin-spin- und spin-Bahn-kopplungen) auftreten. (33) Diese entstehen dadurch, daß ein Ion mit einem von S = 0 nicht identischen Grundzustand bei der Photoemmission verschieden angeregte Endzustände erreicht. Eine weitere Ursache für die Multiplettstruktur sind Kristallfeldeffekte (high-low-spin-Einstellung).
Um einen Shift zu messen, braucht man einen Standard. Standardwerte

sind jedoch aus Literaturangaben nicht zu entnehmen, da es anscheinend ebensoviele unterschiedliche Werte wie Veröffentlichungen darüber gibt. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, eigene Standards zu finden. Das Problem dabei war, daß an eine Standardverbindung neben den üblichen Bedingungen wie Reinheit, bekannte Zusammensetzung, Stabilität usw. die Forderung nach ähnlicher chemischer Umgebung der verschieden geladenen Eisenionen wie im α - Fe_2O_3 zu stellen war. Da diese Anforderungen kaum erfüllbar erschienen, wurde zweigleisig verfahren: Es wurden zur Orientierung die Spektren von Substanzen vermessen, mit den Oxidationsstufen 0, +2 und +3, nämlich Stahl, Eisenoxalat, α - Fe_2O_3 II und α - Fe_2O_3 III. Außerdem wurden mit Cyclohexanol und Acetanhydrid belegte Proben von α - Fe_2O_3 untersucht, und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, um über die dabei auftretenden reversiblen und irreversiblen Veränderungen im Spektrum Hinweise für die Interpretation zu erhalten. Als nicht unbedeutender Nebeneffekt sollte damit auch die Effizienz der Ausheizprozeduren, die bei allen Experimenten durchgeführt wurden, nachgewiesen werden.
Die Spektren werden an Hand vergleichender Beobachtungen diskutiert.

16.3.1 Übersichtsspektren von α - Fe_2O_3 II und α - Fe_2O_3 III

Die Spektren sind mit kleinen Abweichungen identisch. Als Verunreinigungen zeigen sich Spuren von Chlorid (1278), bei α - Fe_2O_3 II auch etwas Arsenat (884 und 915, 1311 und 1320). Schwermetallverunreinigungen sind offenbar keine vorhanden. Auf beiden Spektren sind die Peaks des Leitsilbers (1110 und 1120) zu erkennen. Unterschiede zeigen sich am C_{1s} - Peak. Während bei α - Fe_2O_3 III der übliche Kontaminationspeak (ein Geräteeffekt, der durch Vakuumpumpenöl verursacht wird) auftritt, ist α - Fe_2O_3 II von Anfang an mit Verbindungen mit carbonat- und carboxylatartiger Struktur verunreinigt (Infrarotspektroskopie Kap. 15).

16.3.2 Detailspektren

Die Detailspektren seien stellvertretend an Hand der Fe_2O_3 III - Spektren diskutiert. Zur Orientierung dienen die korrigierten Werte für die kinetische Energie.
Die 2p - Niveaux spalten auf in die beiden, das Spektrum beherrschenden 2p 1/2 - Peak bei 761.6 eV, und in den 2p 3/2 - Peak bei 775.6eV. Sie repräsentieren den beim Relaxationsprozess auftretenden low-spin Fall. Die niederenergetischen Satelliten bei 753.8 - 759.4 eV und bei 767.0 eV entsprechend der high-spin-Einstellung. (33) In der 3s-3p-Region erkennt man das 3s-Duplett (high-low-spin-Fall) bei 1386.4 eV und 1392.8 eV und die nicht aufgelösten 3p 1/2- und 3p 3/2 - Peaks bei 1431.2 eV. Die alle Peaks überlagernde Feinstruktur und die kleinen Satelliten entziehen sich einer detaillierten Interpretation.

16.3.2.1 Vergleich der 2p - Regionen der verschiedenen Präparate

a) Multiplettstruktur

Es fällt auf, daß die Multiplettstruktur von α- Fe_2O_3 III deutlicher gegliedert ist, als bei α- Fe_2O_3 II und daß sie sich im internen Vergleich innerhalb der belegten Proben unterscheidet. Während an der mit Cyclohexanol belegten Probe praktisch kein Unterschied zu den unbelegten Substanzen auftritt, ändern sich die Intensitätsverhältnisse innerhalb der Multipletts der mit Acetanhydrid belegten Probe deutlich.
Dies wird plausibel, wenn man Folgendes berücksichtigt: Die Informationstiefe für XPS beträgt ca. 3 Atomlagen. Ist die Probe kontaminiert, tragen wesentlich nur noch die Ionen der obersten Schicht zu den Peaks bei. Auf die oberflächenständigen Ionen wirkt sich der Adsorptionszustand des Substrats aber deutlicher aus, als auf die der unteren Schichten. Diese Ionen reagieren in ihren Photoelektronenspektren deshalb empfindlicher auf die unterschiedliche Vervollständigung ihrer Koordinationssphäre durch Adsorptive.

b) Peaklagen

Die Peaklagen von α- Fe_2O_3 II und α- Fe_2O_3 III sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Der Vergleich mit den Referenzproben von Eisenoxalat (Fe^{2+}) und Stahl ($Fe^{\pm 0}$) läßt den Schluß zu, daß auf den unbelegten Proben nur Fe^{3+}-Ionen existieren. Der Abstand Stahl - Eisenoxalat beträgt für die niederenergetischen Peaks (bezogen auf die Bindungsenergie) 6.4 eV und 5.8 eV für die folgenden, während sich für Stahl - α- Fe_2O_3 III entsprechend 8.4 eV und 7.6 eV ergeben. Damit errechnet sich eine mittlere Veränderung der Bindungsenergie von über 2.5 eV pro abnehmende Oxidationsstufe. Dieser Wert ist ungewöhnlich hoch und illustriert die notwendige Kritik an den Standards.
Der Vergleich der Peaklagen von α- Fe_2O_3 III + Cyclohexanol und α- Fe_2O_3 III + Acetanhydrid zeigt signifikante Abweichungen und bestätigt die Trends, die sich aus der Betrachtung der Feinstruktur ergeben. Er weist auf die unterschiedliche chemische Natur der Adsorptive hin, die eine verschieden gute Ergänzung des im Festkörperinneren herrschenden Sauerstoffkristallfeldes erbringen.
Die Peaklagen der belegten Proben sind, gemessen an den unbelegten zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Der Vergleich des Spektrums von Eisenoxalat mit der mit Cyclohexanol belegten Probe läßt die Entscheidung, ob diese chemische Verschiebung auf einen Reduktionsprozess (bzw. Besetzung eines Oberflächenzustands) zurückzuführen ist offen, berücksichtigt man die prinzipiellen Einschränkungen, die für den Aussagewert des Standards beachtet werden müssen. Die Feinstruktur unterscheidet sich allerdings deutlich. Ebenso gibt der C_{1s} - Peak von α- Fe_2O_3 III + Cyclohexanol keinen Hinweis auf Oxidationsprodukte.

16.3.2.2 3s- und 3p- Regionen

Die 3s und 3p Spektren bestätigen die Trends aus der 2p - Region. Die Peaks sind jedoch unschärfer und eignen sich deshalb weniger für die Diskussion.

6.3.3 Chemische Verschiebung bei thermischer Belastung

Die an den Spektren von belegten Proben beobachteten, durch Adsorption bedingten chemischen Verschiebungen zu kleineren Bindungsenergien stützen zwar ein Säure - Base - Modell für die Adsorption, schließen jedoch den Elektronenübergangsmechanismus nicht klar aus.

Bei vielen Experimenten war die Reduktion des Festkörpers beobachtet worden, wenn mit organischen Adsorptiven belegte Proben von α-Fe_2O_3 über 100° C erhitzt wurden. Dabei findet also mit Sicherheit ein Elektronenübergang zwischen Adsorptiv und Substrat statt, der sich an Hand der chemischen Verschiebung des 2p 3/2 - Peaks darstellen lassen sollte. Durch Vergleich mit einer unbelegten Probe, an der bei Ausheizprozeduren im Vakuum keine Reduktionsprozesse beobachtet wurden, sollte von möglichen anderen Effekten, die einen Shift der Peaklage bewirken, unterschieden werden können.

Versuchsergebnisse

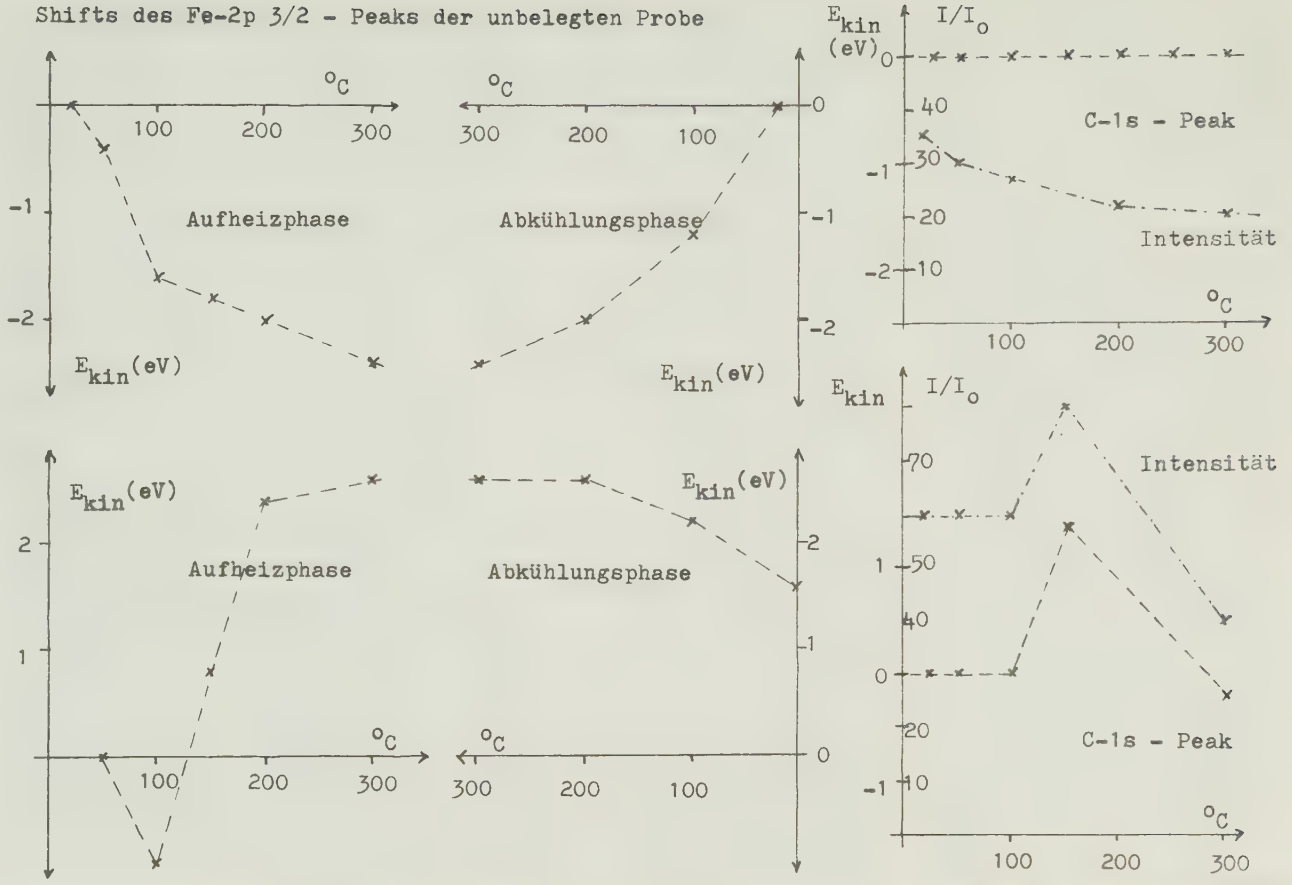
Ab 30 °C konnte bei der unbelegten Probe eine kontinuierliche Desorption beobachtet werden, die bei 120 °C beendet war. Bei der mit Cyclohexanol belegten Probe erfolgte bei 30° C ein Drucksprung, sie reagierte dann bis 120° C nicht mehr auf Temperatursteigerung. Über 120° C erfolgte eine lebhafte Desorption bis 180° C, darüber hinaus reagierte die Probe ebenfalls nicht mehr.
Auf ein p/T - Diagramm wird wegen der unzureichenden Meßmöglichkeiten verzichtet.
In der folgenden Tabelle sind die Änderungen des Fe 2p 3/2 - Peaks und des C_{1s} - Peaks in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeigt. Sie sind als Cyclus aus Ausheizprozedur und Abkühlungsphase bis zum Ausgangspunkt dargestellt.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muß zunächst festgestellt werden, daß der Kurvenverlauf im Detail nicht gesichert ist, da nicht bei jedem Meßpunkt so lange gewartet werden konnte, bis der Shift völlig konstant war. (Die Meßzeit betrug auch so bereits 20 Stunden.)
Als erstes fällt auf, daß sich die Proben unterschiedlich verhielten: Die Shifts bei der unbelegten Probe sind reversibel. Die ab 30° C einsetzende Desorption von Kontaminationsprodukten führt zu einer Verschiebung des Fe 2p 3/2 - Peaks zu höheren Bindungsenergien.

Tabelle Nr.

Ausheiztemperatur	Änderung der kin. Energie vom Ausgangswert		Intensität
°C	eV Fe 2p 3/2	C_{1s}	I/Io +) C_{1s}
für α - Fe_2O_3 II + Δ T			
RT	0.0	0	35
50	- 0.4	0	30
100	- 1.6	0	27
150	- 1.8	0	--
200	- 2.0	0	22
300	- 2.4	0	20
	- Δ T		
200	- 2.0	0	
100	- 1.2	0	
RT	- 0.4	0	
für α - Fe_2O_3 III + Cyclohexanol + Δ T			
RT	0.0	0	60
50	0.0	0	60
100	- 1.0	0	60
150	+ 0.8	+ 1.4	80
200	+ 2.4	-	--
300	+ 2.6	- 0.2	40
		- Δ T	
200	+ 2.6		
100	+ 2.2		
20	+ 1.6		

+) I_o wurde zu Vergleichszwecken stets auf den intensivsten Peak, den Fe 2p 3/2 - Peak nromiert.


Shifts des Fe-2p 3/2 - Peaks der unbelegten Probe
°C
100
200
300
-1
-2
Aufheizphase
E_{kin}(eV)
Abkühlungsphase
E_{kin} (eV)
I/I_o
C-1s - Peak
Intensität
Aufheizphase
Abkühlungsphase
Shifts des Fe-2p 3/2 - Peaks von Fe_2O_3 + Cyclohexanol
Shifts und Intensitätsänderung

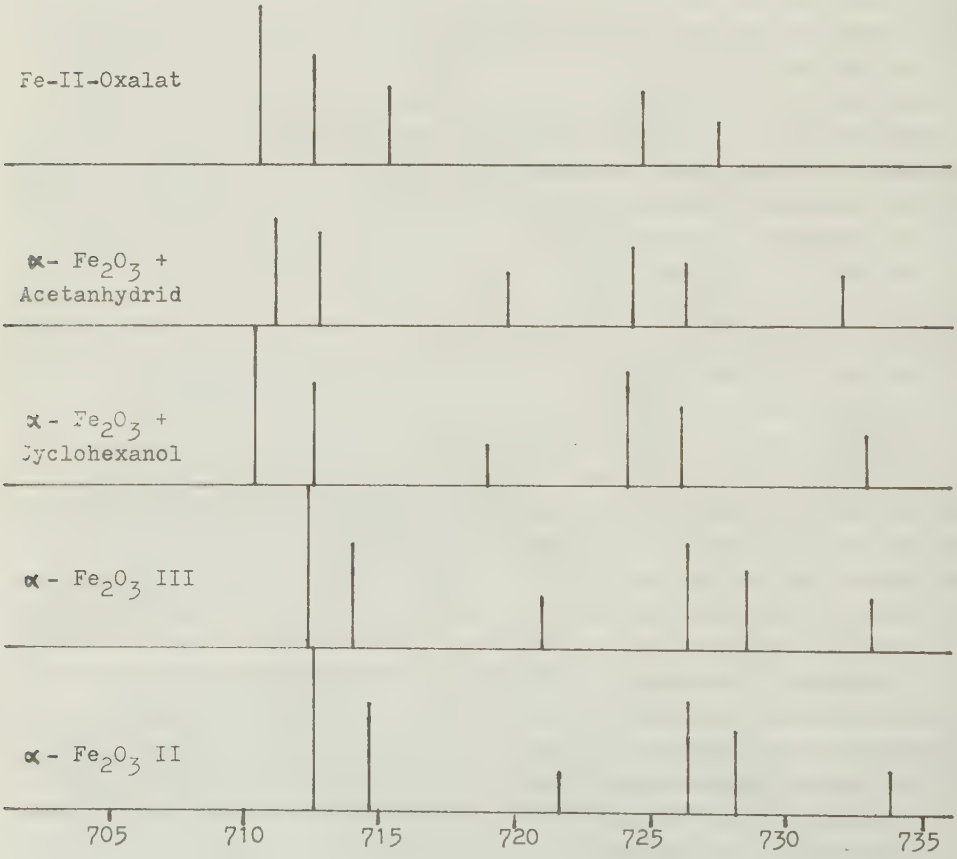
Trotz der oben angeführten Einschränkungen über den Kurvenverlauf ist die sprunghafte Änderung der Peaklage in der Nähe von 100° C signifikant. Im Einklang mit Erfahrungen aus Kap. 6 und Kap. 15 wird sie als Desorption chemisorbierten Wassers, also Abbau von OH - Gruppen interpretiert, die eine wesentliche Veränderung der Koordinationssphäre oberflächenständiger Eisenionen mit sich bringt. Das Verhalten des C_{1s} - Peaks, der den sprunghaften Shift des Fe 2p 3/2 - Peaks nicht begleitet, stützt diese Deutung.
Die belegte Probe verhielt sich bis 100° C ähnlich, die chemische Verschiebung des Fe 2p 3/2 - Peaks ist aber deutlich kleiner, was sich auf den Adsorptionszustand der Probe zurückführen läßt: Da an einer mit Adsorptiv belegten Probe die für die Chemisorption in Frage kommenden Zentren bereits abgesättigt sind, greifen Kontaminationsprodukte nicht so unmittelbar in die Koordinationssphäre an der Oberfläche mit ein. Erst ab 100° C beginnt die Desorption von Cyclohexanol, die sich, unter Umkehr des Shifts, in einer Veränderung von 3.6 eV zu kleineren Bindungsenergien bemerkbar macht. Dies ist eindeutig, auch röntgenographisch nachweisbar, auf die Reduktion des Festkörpers, also auf das Entstehen von Fe-II-ionen zurückzuführen. Diese Phasenveränderung dokumentiert sich schließlich durch den irreversiblen Shift zu kleineren Bindungsenergien am Ende des Zyklus.
Das Verhalten des C_{1s} - Peaks muß im Zusammenhang mit seinem Intensitätsverlauf betrachtet werden. Bis ca. 100° C erfolgt keine Veränderung. Ab 100° C beginnt die Desorption von Cyclohexanol, die zunächst von einer Intensitätszunahme des C_{1s} - Peaks begleitet wird, was sich auf dem makroskopischen Verhalten der Probe erklärt: Die Desorption beginnt am Probenträger, in dem sich das Heizelement befindet. Durch einen der Gaschromatographie vergleichbaren De- und Adsorptionsprozess reichert sich das Adsorptiv an den oberen Schichten an, und nur diese werden im Spektrometer erfaßt. Der Shift zu kleineren Bindungsenergien ist nicht sicher zu interpretieren, da als Folge der gleichzeitig einsetzenden Reduktion des Substrats eine oxidierte Spezies zu erwarten ist, die eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien erbringen sollte. Diese Überlegung wird ja auch durch den weiteren Verlauf des C_{1s} - Peaks gestützt. Der Grund könnte in einem konkurrierenden Desorptionsmechanismus zu suchen sein, bei dem das Adsorptiv dehydratisiert wird, wobei eine sauerstoff-

freie Species entstehen würde.
Am Ende des Zyklus kehrt der C_{1s} - Peak, sowohl die Lage wie die Intensität betreffend, zum "normalen" Kontaminationsniveau zurück. Dies ist eine für die Interpretation sehr wichtige Feststellung, (und im Übrigen auch eine Bestätigung für die These, daß man beim Experimentieren einfach auch Glück haben muß) da sich durch die Phasenumwandlung (Magnetit-Struktur) auch die Leitungseigenschaften des Festkörpers verändern, und damit in unabsehbarer Weise die Aufladung der Probe. Dieser Effekt könnte natürlich die ganzen Resultate in Frage stellen. Erst die Tatsache, daß der C_{1s} - Peak seine Funktion als Standard nicht verliert, läßt nun folgende Interpretation zu:
Die Eisen - Untersuchungen stützen widerspruchsfrei ein Säure - Base - Modell für den Adsorptionsmechanismus. Die Adsorption führt, abgestuft nach der Fähigkeit des Adsorptivs (zu beobachten an der Größe der Peakshifts S. 123), zur Komplettierung der Koordinationssphäre oberflächenständiger Eisenionen (Vergleich Wasser / Cyclohexanol / Acetanhydrid) zu einem Shift nach kleineren Bindungsenergien. Ein Elektronenübergangsmechanismus mit einer Phasenveränderung in den oberflächennahen Schichten spielt offenbar erst bei Temperaturen über 100 °C eine Rolle.
Es bleibt noch zu diskutieren die Theorie eines reversiblen, ohne Phasenveränderung verlaufenden Elektronen - Donator - Acceptor - Verhaltens von Oberfläche zu Adsorptiv nach dem Bändermodell. Es wird an Hand des Beispiels der Adsorption von Cyclohexanol an α - Fe_2O_3 erläutert: Der Adsorptionswert beträgt 2.4 Moleküle pro 100 $Å^2$ (Kap. 7.3). Aus einer Besetzung dieser Oberflächenzustände würde sich ein elektrisches Oberflächenpotential der Doppelschicht in der Größenordnung von mehreren Volt errechnen, oder es müßte als Korrektur eine unrealistisch hohe Dielektrizitätskonstante des Kondensators angenommen werden. Das reversible Modell scheidet also aus.
Die irreversible Veränderung läßt sich auf die Reaktion von Fehlstellen zurückführen. Eine moderate Temperaturerhöhung auf ca. 100 °C, bei der die Reduktion des Festkörpers bereits beobachtet wurde, erhöht sicher nicht drastisch die reduzierenden Eigenschaften des Adsorptivs, sie aktiviert und verursacht aber Fehlstellen im oberflächennahen Bereich des Festkörpers, z. B. durch Zerstören des oktaedrischen Kristallfelds eines oberflächenständigen Eisen-

ions bei Desorptionsvorgängen. Bei einer kritischen Fehlstellendichte setzt nun eine chemische Reaktion ein, es kommt zu einer Phasenumwandlung.

16.4 Strichdiagramm der Peaklagen der untersuchten Eisenoxidpräparate

Die Peaks sind dargestellt nach den um den Aufladungseffekt korrigierten Bindungsenergien (eV).



17. Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen sollten Aufschlüsse über die Chemie der Oberfläche von α - Fe_2O_3, der rhomboedrischen Modifikation der Eisen-III-Oxide, erbringen.

1) Basisinformationen

   a) Die Oberfläche von α - Fe_2O_3 ist hydrophil.
   b) Alle untersuchten feinteiligen Präparate waren säurelabil.
   c) Bei Reaktionstemperaturen über 100 °C wird α - Fe_2O_3 von organischen Adsorptiven zu magnetitähnlichen Phasen reduziert.
   d) Die reaktiven Zentren der Oberfläche sind OH - Gruppen von unterschiedlicher Acidität, Lewis-Säure-Zentren, die koordinativ nicht abgesättigte oberflächenständige Eisen-III-Ionen darstellen. Außerdem kommen alle oberflächennahen Eisen-III-Ionen als Redox-Reaktionszentren in Frage.

2) Die Wahl der experimentellen Bedingungen wurde unter zwei Gesichtspunkten getroffen:

   a) Die nicht zu umgehende Kontamination der Oberfläche sollte durch entsprechende Vorbehandlung der Proben und durch lange Reaktionszeiten der Adsorptive, die über Verdrängungsreaktionen einen Dekontaminationseffekt bewirken, auf ein Minimum beschränkt werden.
   b) Die Reaktionsbedingungen wurden standardisiert, um den Vergleich der Adsorptionswerte der verschiedenen Adsorptive zu erleichtern. Sie wurden auf dem Kompromißwege gefunden, der einerseits die klare Unterscheidung der Chemisorptions- von Physisorptionseffekten ermöglichen, und andererseits keine zusätzlichen Kontaminations- oder sonstige Nebenreaktionen auslösen sollte.

   Die Ergebnisse wurden durch Reproduzieren an der gleichen Meßanordnung, nach Möglichkeit durch Verfahrensänderungen (z. B. Verwenden einer anderen Meßanordnung, Einsatz eines anderen Reagens, das zur gleichen Oberflächenverbindung führen sollte) und stichprobenartig an anderen Eisenoxiden auf meßtechnische und systematische Fehler überprüft.

3) Die Adsorptionsreaktionen aus wässrigen Lösungen wurden in der Form von Adsorptionsisothermen verfolgt. Die eingesetzten Basen neutralisierten die oberflächenständigen sauren OH - Gruppen. Der Adsorptionseffekt stieg mit zunehmender Basenstärke.
Saure Agenzien konnten nicht eingesetzt werden.
Die Höhe der Eintauschwerte für Anionen richtete sich nach deren Fähigkeit, die Konkurrenz des Lösungsmittels zu überwinden.
Die erhaltenen Isothermen wichen mehr oder weniger stark vom Langmuir-Typ ab, da spezifische Adsorptionen und kolloidchemische Effekte die Eintauschwerte mitbestimmten.

4) Die Reaktion der Oberfläche von α - Fe_2O_3 mit Wasser wurde im Chemisorptions- und im Physisorptionsbereich verfolgt.
Im Physisorptionsbereich ergab sich bis $p/p_0 = 0.5$ ein linearer Zusammenhang zwischen Adsorptionswerten und den entsprechenden Gleichgewichtsdrucken.
Die Chemisorption war bei einem Gleichgewichtsdruck von 10^{-3} Torr bereits abgeschlossen. Sie wurde mit gravimetrischen und gaschromatographischen Verfahren untersucht und erwies sich, zusammen mit Deuterierungsreaktionen als einzige systematisch korrekte Methode, die Anzahl der oberflächenständigen OH - Gruppen zu bestimmen. Es wurden im thermischen Gleichgewicht bei 100 °C fünf OH - Gruppen pro 100 $Å^2$ gefunden. Bei dieser Temperatur erfolgte bereits der Abbau oberflächenständiger OH - Gruppen. Er begann bei ca. 70 °C. Bei 30 °C und 70 °C wurden 5.6 bzw. 5.4 OH - Gruppen pro 100 $Å^2$ ermittelt.

5) Die Chemisorption von Alkoholen führte zur Veresterung der sauren OH - Gruppen. Bei der Reaktion mit Methanol wurde in stärkerem Maße eine Oxidation des Adsorptivs als Nebenreaktion beobachtet. Die Reaktion von Cyclohexanol erfaßte ca. die Hälfte aller gefundenen OH - Gruppen.

6) Die Reaktion einer Kohlenstoffdoppelbindung mit der Oberfläche von α - Fe_2O_3 führte über eine Additionsreaktion ebenfalls zum Ester. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Alkoholen dürften hier die basischen OH - Gruppen abreagieren.

7) Die Konkurrenz zwischen alkoholischer OH - Gruppe und der Kohlenstoffdoppelbindung wurde an den Beispielen der Reaktionen von Allyl- und Furfurylalkohol studiert.

Die OH - Gruppen sind im Vergleich wesentlich reaktiver.
Die polyfunktionellen Eigenschaften dieser Systeme wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche von α - Fe_2O_3 genutzt. Die dabei entstandenen Makromoleküle bildeten einen im wässrigen Medium nicht mehr ablösbaren Film.

8) Als reaktive Zentren für die Adsorption von Aminen wurden in erster Linie die Lewis-Säure-Zentren der Oberfläche gefunden. Lediglich bei Anilin scheint in der Reihe der untersuchten Amine eine Wasserstoffbrückenbindung vorrangig zu sein.

9) Die feinteiligen α - Fe_2O_3 - Proben waren gegenüber Chlorierungsmitteln wie CCl_4 bei Reaktionstemperaturen von 100 °C nicht mehr stabil. Es bildete sich Eisenchlorid.
Als geeignetes Agens zur vollständigen, jedoch auf die Oberfläche beschränkten Chlorierung wurde Triphenyl - Chlor - Methan gefunden.
Chloridgruppen auf der Oberfläche sind kein gleichwertiger Ersatz für OH - Gruppen. Die Reaktionswerte ließen sich nicht mit der Anzahl der OH - Gruppen korrelieren. Die Chloridfunktionen sind offenbar thermisch stabiler als OH-Gruppen, was auf den nach erschöpfender Chlorierung veränderten Desorptionsmechanismus zurückgeführt wird.

10) Die Reaktion von Mercaptanen wurde am Beispiel von Cyclohexanthiol studiert. Die Reaktion ließ sich nicht auf die Oberfläche beschränken. Es entstand ein pyrophores Produkt.

11) Reaktionen von Essigsäureestern führten unter Verseifung der Ester und unter Desorption des Alkohols zu oberflächenständigen Acetatgruppen. Da bei diesem Reaktionsweg die freiwerdende Säure nie im Überschuß und zudem nur in einem aprotischen Medium auftrat, konnten damit die systematischen Schwierigkeiten, die sich aus der Säurelabilität von α - Fe_2O_3 ergaben, umgangen werden.

12) Über die Reaktion von NO_2 mit α - Fe_2O_3 wurde die Anzahl der basischen OH - Gruppen bestimmt. Etwa die Hälfte der Gesamtzahl der OH - Gruppen wurde dabei erfaßt.

13) Am Beispiel von mit Ammoniak und mit Methanol vorbehandelten Proben wurde das Adsorptionsverhalten von Adsorptiven studiert, die je nach Eigenschaften entweder an bereits besetzten bzw. an noch

unbesetzten Oberflächenzentren reagieren sollten. Dabei wurden drei verschiedene Reaktionswege beobachtet:
Reagierte das Adsorptiv am bereits besetzten Zentrum, erfolgte eine vollständige Verdrängung des ursprünglichen Adsorptivs. Bei ungenügenden Benetzungseigenschaften gegenüber der Oberfläche, aber gleicher Präferenz für das besetzte Zentrum, blieb jede weitere Reaktion aus. Wurden unterschiedliche Reaktionszentren besetzt, kam es in Abstufungen, aber nie im äquivalenten Umfang, sowohl zur Adsorption des zweiten als auch zur Verdrängung des ersten Adsorptivs.

14) Von fast allen untersuchten Präparaten wurden IR - Spektren aufgenommen. Es wurden freitragende Preßlinge verwendet. Die Reaktionsbedingungen wurden soweit wie möglich denen an lockeren Pulvern angepaßt. Sie führen den Nachweis unterschiedlicher oberflächenständiger OH - Gruppen und bestätigen qualitativ die an pulvrigen Proben erhaltenen Ergebnisse.

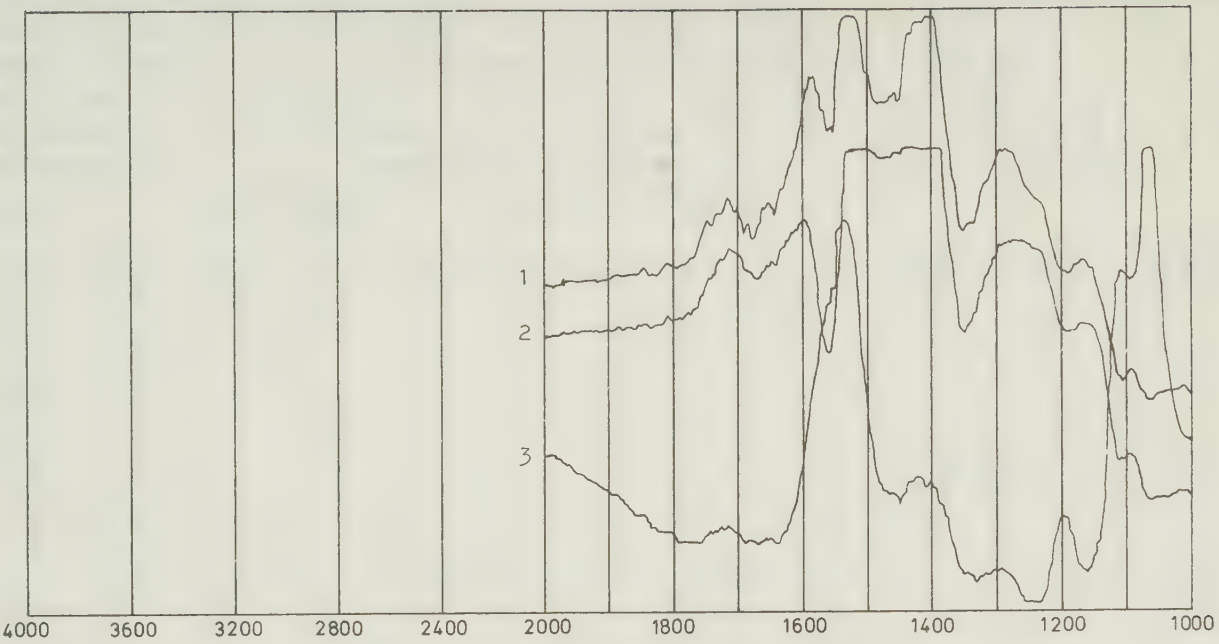
15) Die durchgeführten ESCA - Messungen dienten dazu, die Adsorption von der Seite des Festkörpers her zu betrachten. Da bei Adsorptionsreaktionen oft eine teilweise Reduktion des Festkörpers beobachtet wurde, stellte sich die prinzipielle Frage, ob ein Elektronenübergangsmechanismus bei der Adsorption eine Rolle spielt. Als Konsequenz davon war zu untersuchen, ob nach einem bestimmten Adsorptionszustand überhaupt noch die Oberfläche von α - Fe_2O_3 vorlag, oder ob nicht das Eisen-III-Oxid nur noch als Matrix für eine durch Reduktion entstandene magnetitähnliche Phase diente.
Die ESCA - Messungen bestätigen, daß bei Reaktionsbedingungen bis ca. 100 °C die Reduktion des Festkörpers noch unterbleibt, und daß die Adsorptionsvorgänge nach einem Säure-Base-Modell im weiten Sinne beschrieben werden können.

16) Ausblick
Die Oberfläche von α - Fe_2O_3 wurde mit möglichst einfachen Systemen untersucht, bei denen etwaige Nebenreaktionen entweder nicht zu erwarten oder doch zu überschauen waren. In diesem Sinne ist bereits Aceton ein "kompliziertes" System, da als funktionelle Gruppen sowohl die Carbonylfunktion als auch C-H-aciden Zentren bei der Oberflächenreaktion eine Rolle spielen. Dies

führt, wie auch z. B. an Al_2O_3 - Präparaten bei α - Fe_2O_3 zur Bildung von Kondensationsprodukten wie Mesityloxid und Phoron. Untersuchungen solcher Systeme sind nur an Eisenoxidpräparaten mit wesentlich größerer spezifischer Oberfläche erfolgreich durchzuführen.(Es ist methodisch nicht sinnvoll, kleine Oberflächen mit großen Ansätzen kompensieren zu wollen.)
An Eisenoxidpräparaten mit der Morphologie von α - Fe_2O_3 sind nach einem Konzept des unterschiedlichen chemischen Verhaltens verschiedener Spaltflächen differenziertere Adsorptionseffekte zu erwarten.

Es sollte reizvoll sein, Eisenoxidpräparate mit hohem Eisen-II-Ionen-Anteil zu untersuchen. Damit stünden wohl Systeme zur Verfügung, die nicht so leicht wie α - Fe_2O_3 durch Reduktion ausweichen.

A N H A N G

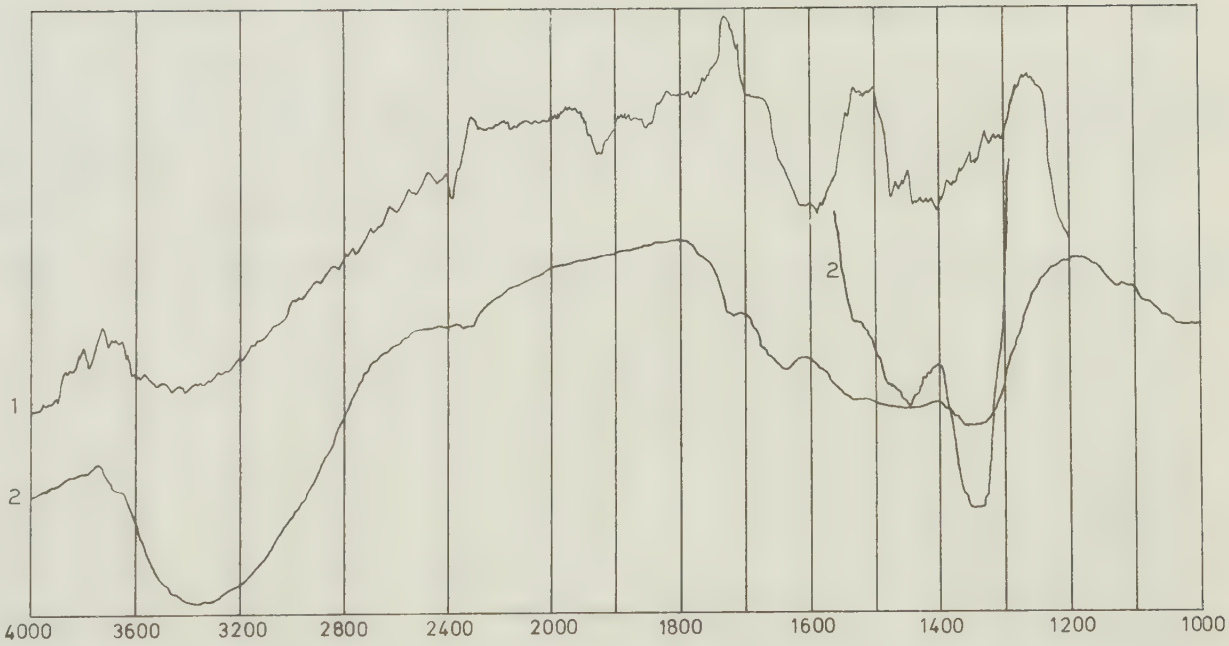


Spektrum Nr. 1 Fe_2O_3 unbelegt

1) Raumtemperatur Druck 10^{-4} Torr Spaltprogramm 2120 Ordinatendehnung var. 470
Ein neuer Probepressling wurde gegen einen sich bereits 48 h in der Apparatur behandelten Vergleichspreßling gemessen. Das Spektrum wurde sofort nach Erreichen des angegebenen Drucks registriert. Peaklagen: 1700 - 1710, 1685 - 1695, 1665 - 1685, 1640 - 1650, 1550 - 1580, 1435 - 1510, 1300 - 1370, 1170 - 1210, 1095 - 1120

2) Beide Presslinge nach 1 h unter obigen Bedingungen 1545 - 1595, 1300 - 1365, 1175 - 1205

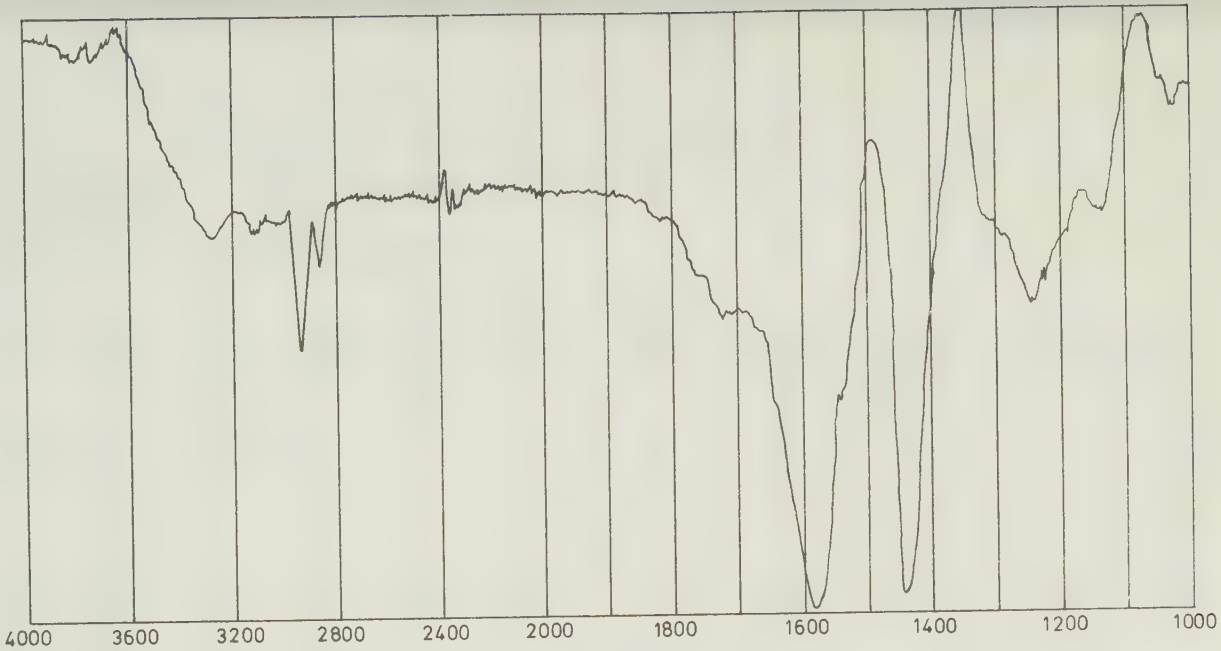
3) Vgl.Pressl. geg. Kammblende 1430 - 1490, 1220 - 1290, 1140 - 1190, 1090 - 1110



Spektrum Nr. 2 1) $Fe_2O_3 + FeCO_3$ 2) $Fe_2O_3 + Na_2CO_3$ aq

1) Ausheiztemperatur 80° C Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 1670 Ordinatendehnung 10x unkompensiert Peaklagen: 3750 - 3800, 3690 - 3710, 1900 - 1950, 1840 - 1860, 1545 - 1660, 1465 - 1480, 1455 - 1465, 1430 - 1445, 1395 - 1410, 1370 - 1390, 1315 - 1325

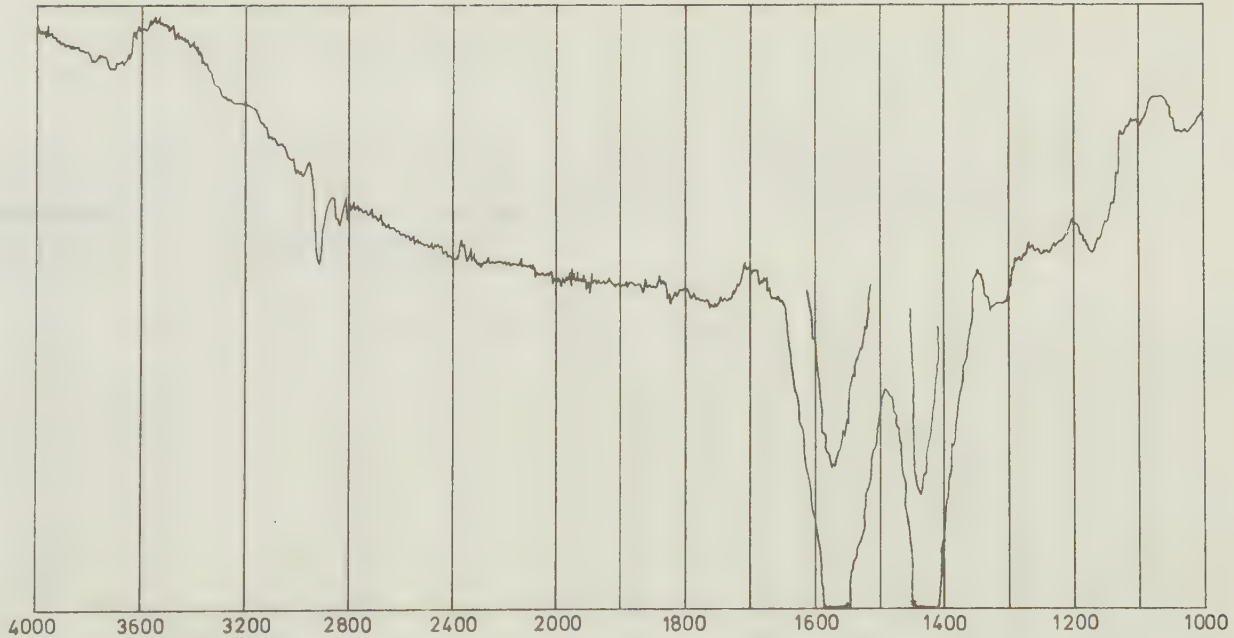
2) Ausheiztemperatur 200° C Spaltprogramm 2000 Ordinatendehnung 1x/var. 250 Peaklagen: 1710 - 1730, 1610 - 1660, 1400 - 1490, 1310 - 1490



Spektrum Nr. 3 Fe_2O_3 + Acetanhydrid

Raumtemperatur Druck 1 Torr Spaltprogramm 2100 Ordinatendehnung var. 470

Peaklagen: 3780 - 3880, 3700 - 3760, 3200 - 3350, 3080 - 3140, 2900 - 2970, 2850 - 2900, 1720 - 1730, 1520 - 1670, 1335 - 1485, 1170 - 1320, 1125 - 1155, 1015 - 1035

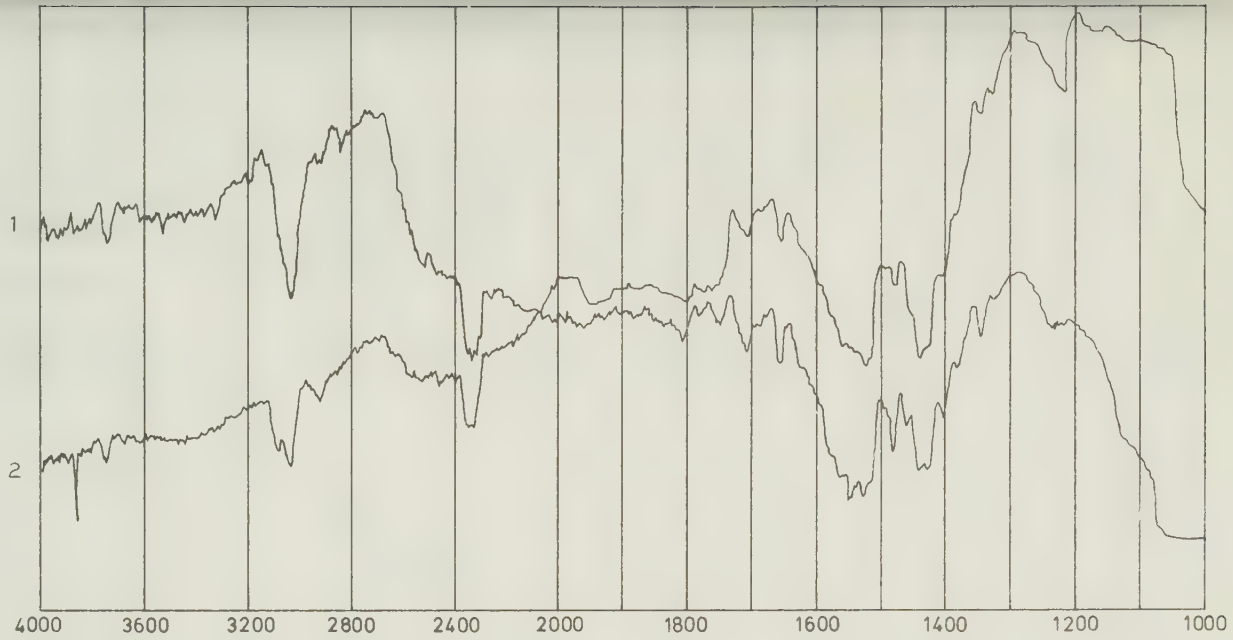


Spektrum Nr. 4 Fe_2O_3 + Acetanhydrid

Ausheiztemperatur 80° C Druck 2x 10^{-4} Torr

Spaltprogramm 2120 Ordinatendehnung var. 470

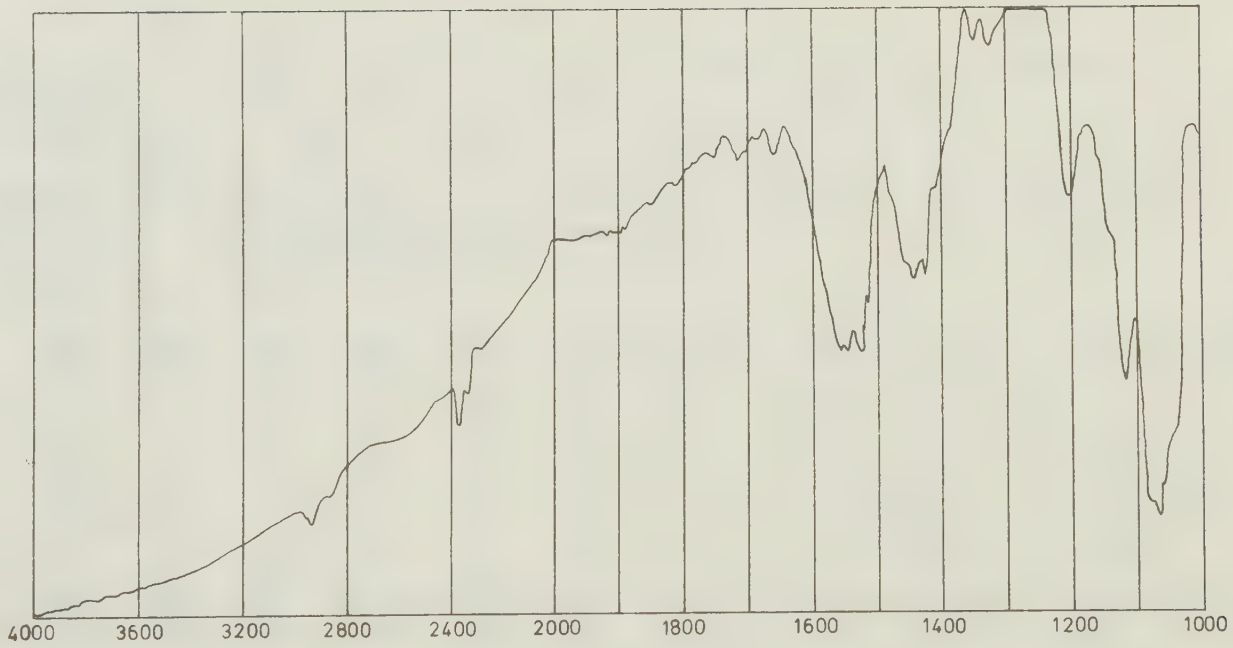
Peaklagen: 3770 - 3810, 3710 - 3740, 2970 - 3020, 2880 - 2945, 2830 - 2860, 1490 - 1630
1380 - 1480, 1295 - 1340, 1150 - 1200, 1000 - 1050



Spektrum Nr. 5 Fe_2O_3 + Benzol

1) Raumtemperatur Dampfdruck von Benzol bei Raumtemperatur
Peaklagen: 3620 - 3680, 2980 - 3130, 2840 - 2865, 1800 - 1810, 1740 - 1770, 1700 - 1720
1645 - 1655, 1540 - 1550, 1520 - 1530, 1475 - 1485, 1415 - 1450, 1335 - 1350
Spaltprogramm 2000 Ordinatendehnung 1x unkompensiert

2) Raumtemperatur Druck 10^{-2} Torr Spaltprogramm 2000 Ordinatendehnung 1x
Peakl.: 3870 - 3880, 3730 - 3780, 3010 - 3125, 1645 - 1665, 1470 - 1485, unkompensiert

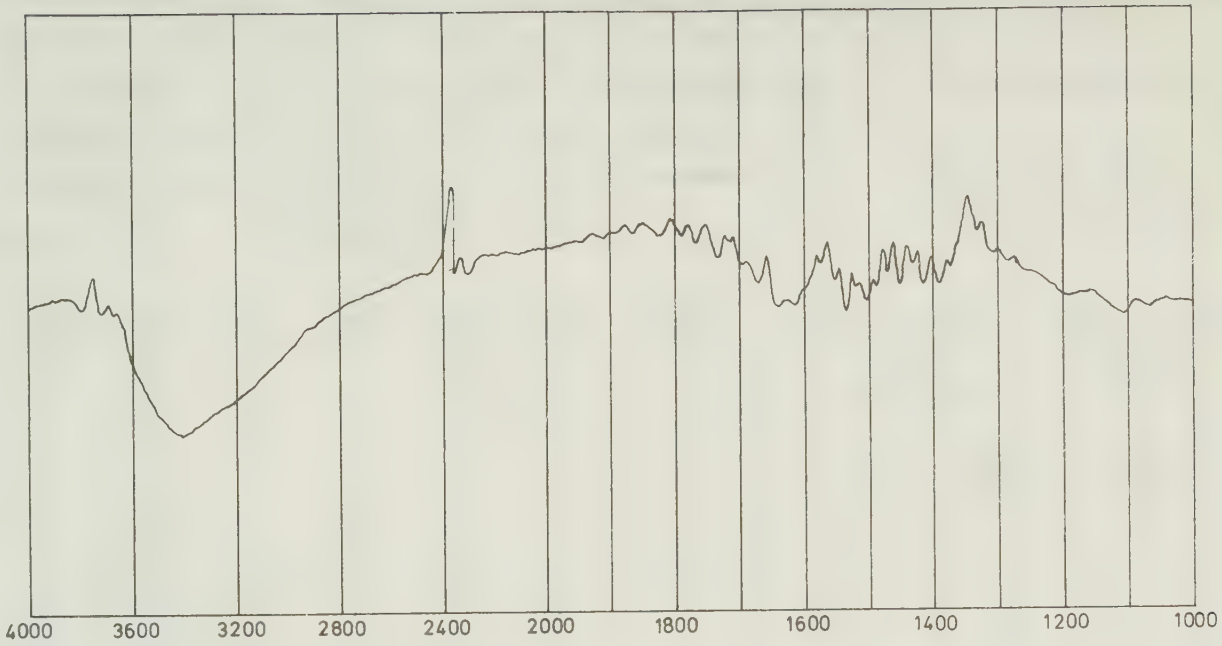


Spektrum Nr. 6 Fe_2O_3 + Benzol

Ausheiztemperatur 100° C Druck 10^{-5} Torr unkompensiert

Spaltgrogramm 1880 Ordinatendehnung var. 220

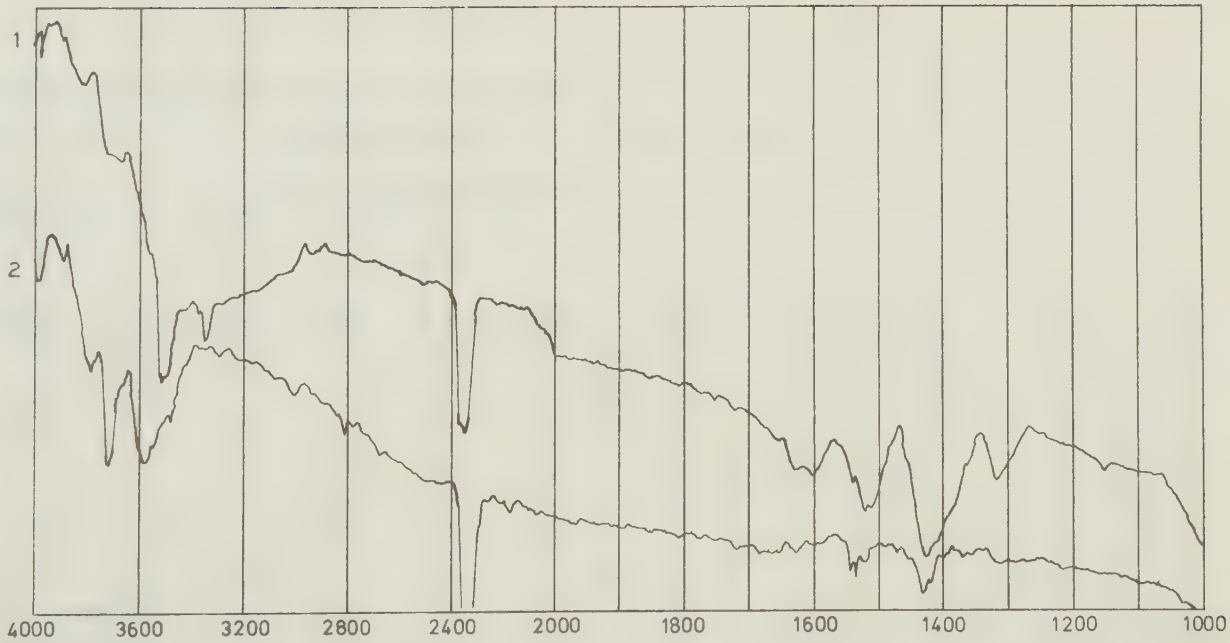
Peaklagen: 2930 - 2980, 1720 - 1735, 1650 - 1675, 1540 - 1565, 1520 - 1535, 1430 - 1450
1425 - 1428, 1340 - 1355, 1305 - 1335, 1170 - 1215, 1105 - 1125, 1060 - 1080



Spektrum Nr. 7 $Fe_2O_3 + H_2O_{ads.} + H_2O_{g.}$

Spaltprogramm 2025 Ordinatendehnung 1x Raumtemperatur

Gleichgewichtsdruck von Wasser bei Raumtemperatur



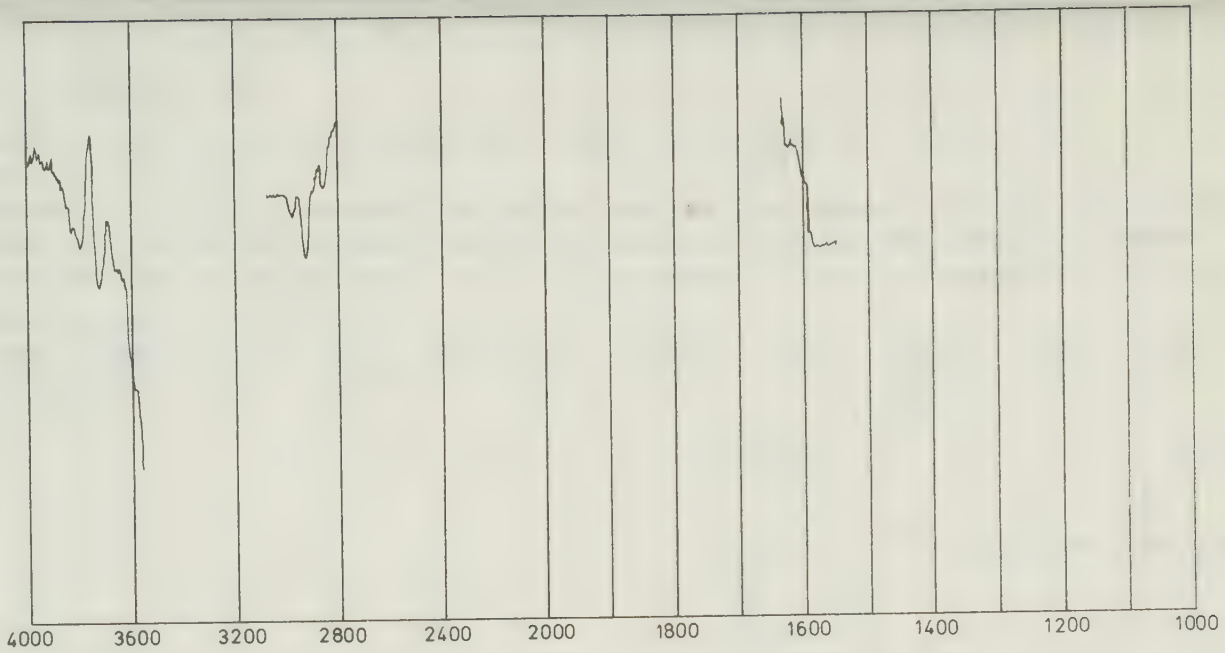
Spektrum Nr. 8 $Fe_2O_3 + H_2O$

1) Temperatur 90° C Druck 10^{-2} Torr Spaltprogramm 1860 Ordinatendehnung 1x

Peaklagen: 3780 - 3840, 3660 - 3730, 3460 - 3520, 3310 - 3350

2) Raumtemperatur Druck $2x10^{-4}$ Torr Spaltprogramm 1670 Ordinatendehnung var. 445

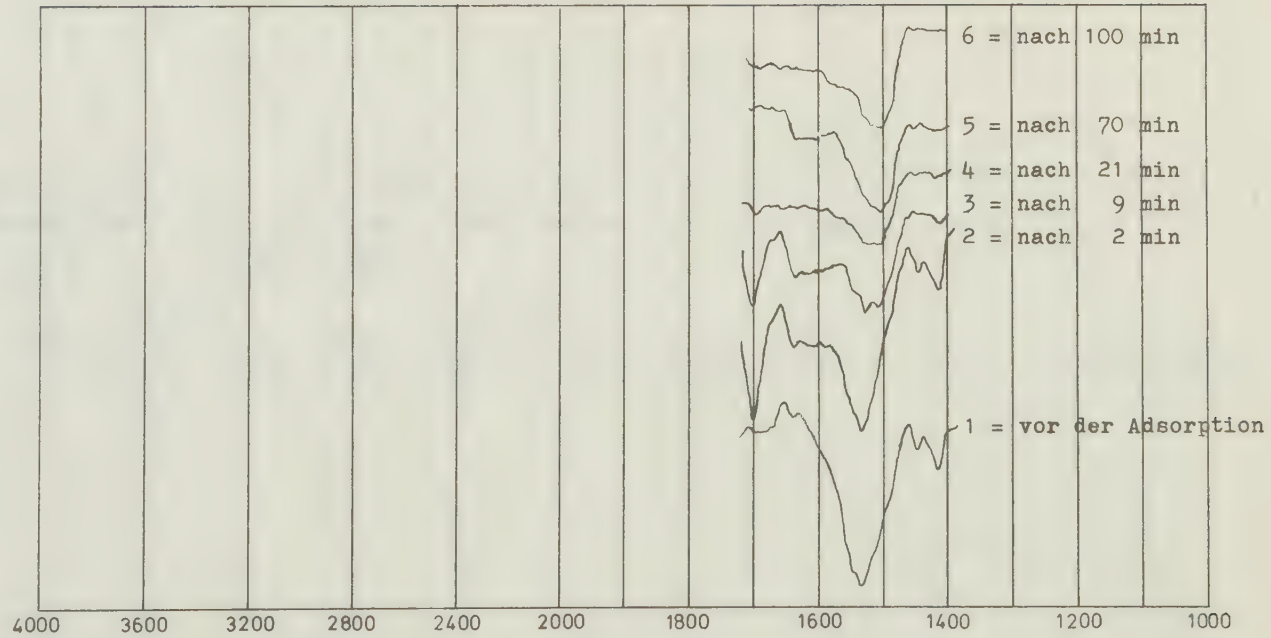
Peaklagen: 3885 - 3920, 3775 - 3820, 3690 - 3740, 3440 - 3630



Spektrum Nr. 9 $Fe_2O_3 + H_2O$

Raumtemperatur Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 1670 Ordinatendehnung var. 700

Peaklagen: 3780 - 3900, 3600 - 3650, 1620 - 1630

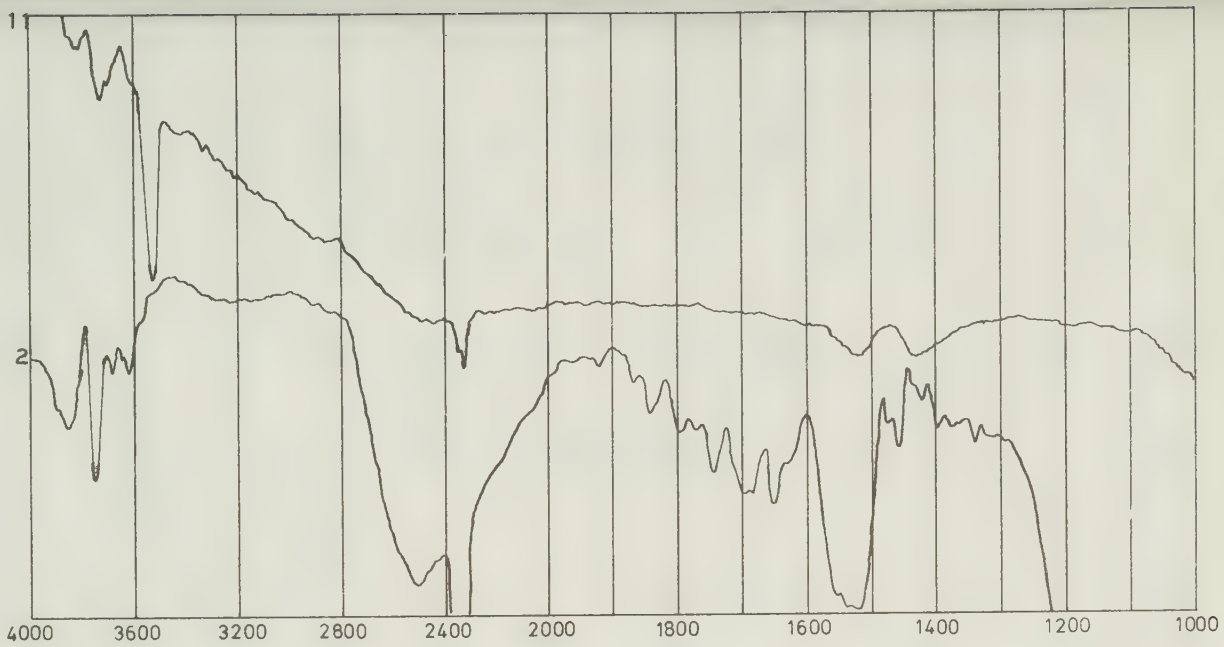


Spektrum Nr. 10 $Fe_2O_3 + H_2O$

Spaltprogramm 2361 **Ordinatendehnung var.** 400 **Raumtemperatur Gleichgewichtsdruck von** H_2O **bei RT Es wurden die Begasungszeiten variiert und anschließend bei Rotationspumpenvakuum die Spektren "unkompensiert" (ohne Vergleichspreßling) registriert. Bei jeder Messung wurde ein neuer Preßling verwendet.**

Peaklagen: 2) 1680 - 1715, 1630 - 1645, 1500 - 1560, 1440 - 1555, 1410 - 1440

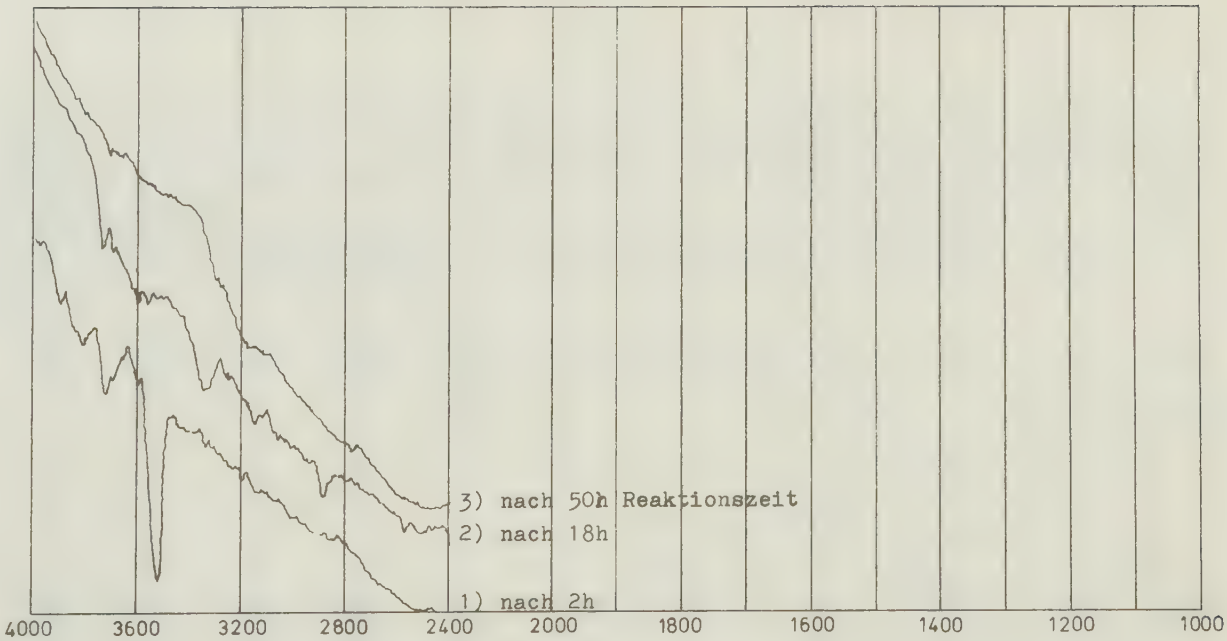
6) 1485 - 1550



Spektrum Nr. 11 $\alpha - Fe_2O_3 + D_2O$

1) Dampfdruck von D_2O bei Raumtemperatur, Probentemperatur 80° C, Spaltprogramm 2045
Ordinatendehnung 1x
Peaklagen: 3780 - 3860, 3670 - 3750, 3490 - 3670, 1480 - 1570, 1350 - 1470

2) Dampfdruck von D_2O bei RT, Probentemperatur = RT, Spaltprogramm 2035, Ordinatendehnung 1x
Peaklagen: 3810 - 3920, 3720 - 3780, 3670 - 3700, 3610 - 3640, 2400 - 2570, 1485 - 1590



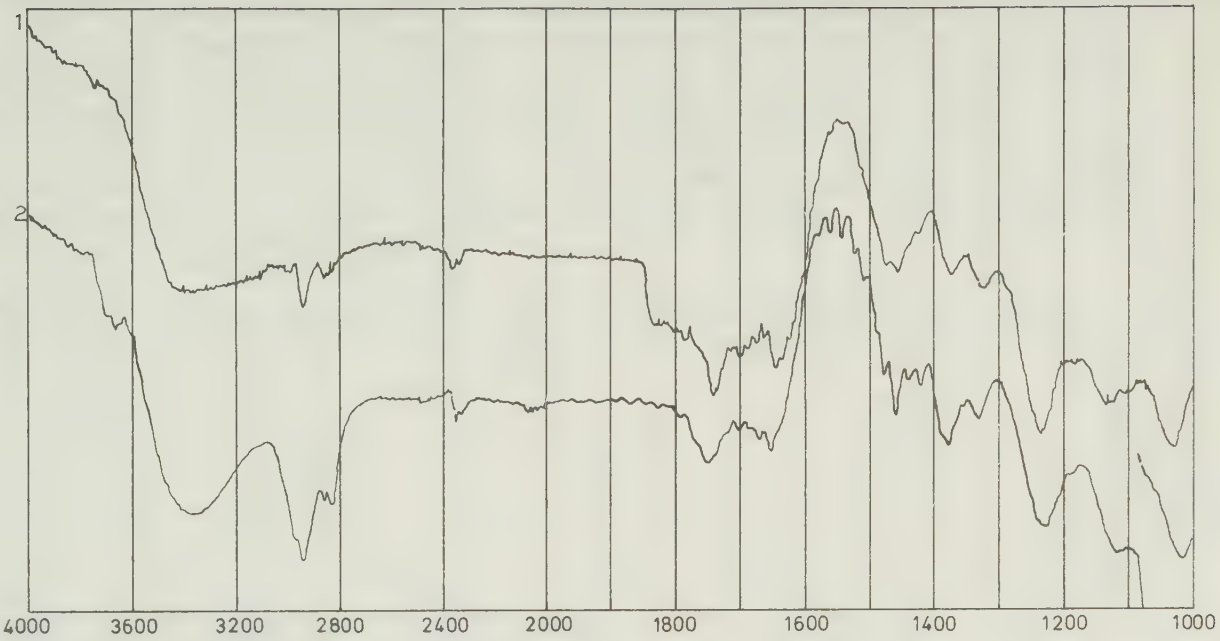
Spektrum Nr. 12 $Fe_2O_3 + D_2O$ (H/D - Austausch)

Reaktionstemperatur 80 °C Gleichgewichtsdruck von D_2O bei Raumtemperatur, Rotationspumpenvakuum

Spaltprogramm 2045 Ordinatendehnung 1x

Peaklagen: 1) 3890 - 3920, 3780 - 3840, 3670 - 3750, 3490 - 3570

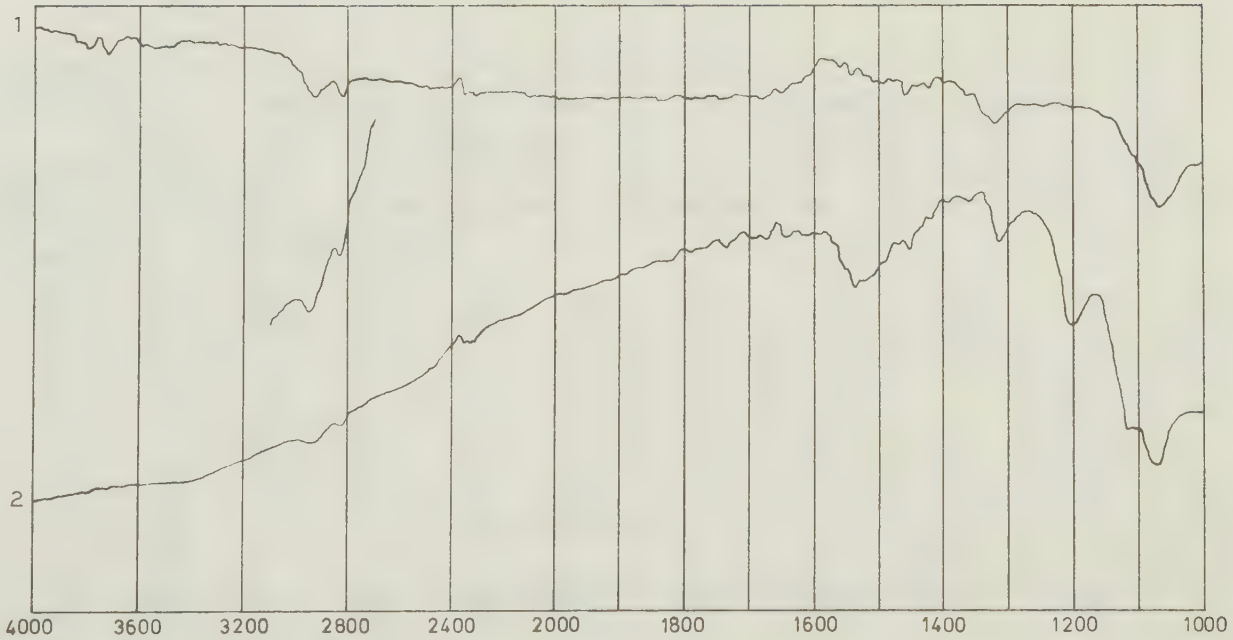
2) 3720 - 3740, 3280 - 3360, 3100 - 3160, 2840 - 2900, 2540 - 2570



Spektrum Nr. 13 Fe_2O_3 + Methanol

1) Ausheiztemperatur 80° C Druck 10^{-2} Torr Spaltprogramm 2260 Ordinatendehnung var. 300
Peaklagen: 3740 - 3770, 3000 - 3020, 2900 - 2970, 2830 - 2880, 1720 - 1760, 1630 - 1655
1435 - 1480, 1350 - 1385, 1305 - 1335, 1200 - 1260, 1115 - 1140, 1000 - 1060

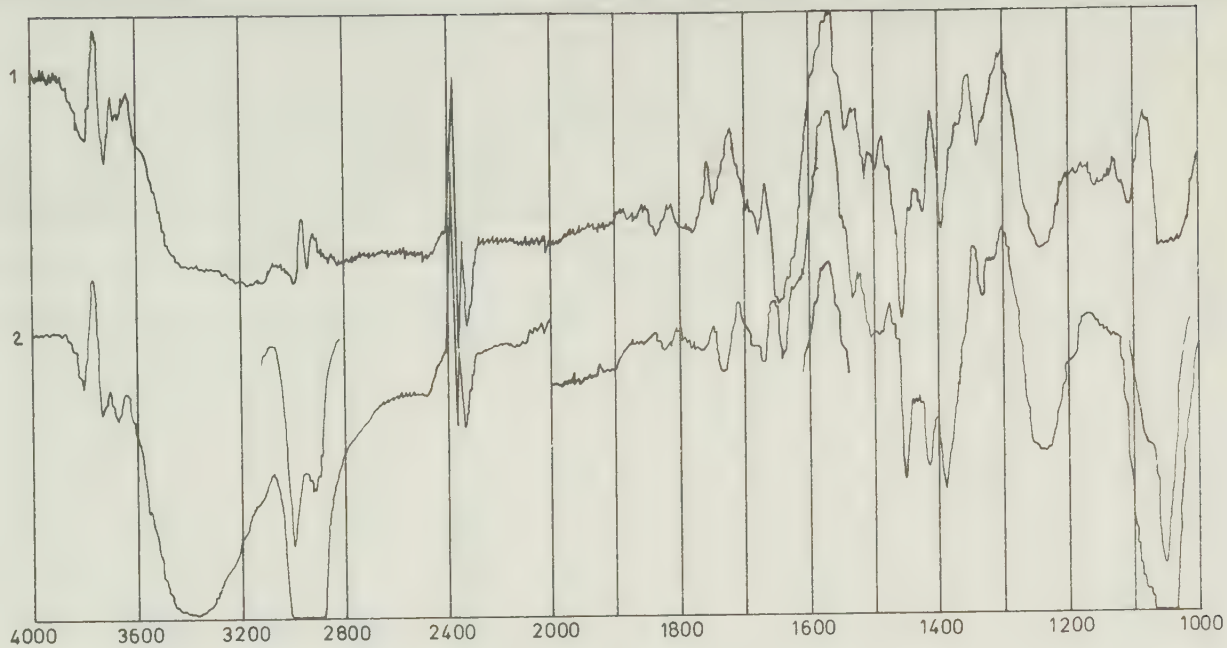
2) Temperatur 80° C Dampfdruck von CH_3OH bei RT. Spaltprogramm 1620 Ord.D. var. 470
Peaklagen: 3640 - 3690, 3100 - 3530, 2980 - 2990, 2930 - 2970, 2860 - 2880, 2830 - 2860,
1730 - 1775



Spektrum Nr. 14 Fe_2O_3 + Methanol

1) Ausheiztemperatur 80^{o} C Druck 6x 10^{-5} Torr Spaltprogramm 1980 Ordinatendehnung 1x
Peaklagen: 3780 - 3820, 3705 - 3760, 2880 - 2970, 2810 - 2855, 1645 - 1655, 1555 - 1565,
1535 - 1545, 1450 - 1455, 1420 - 1430, 1305 - 1320, 1290 - 1345, 1020 - 1095

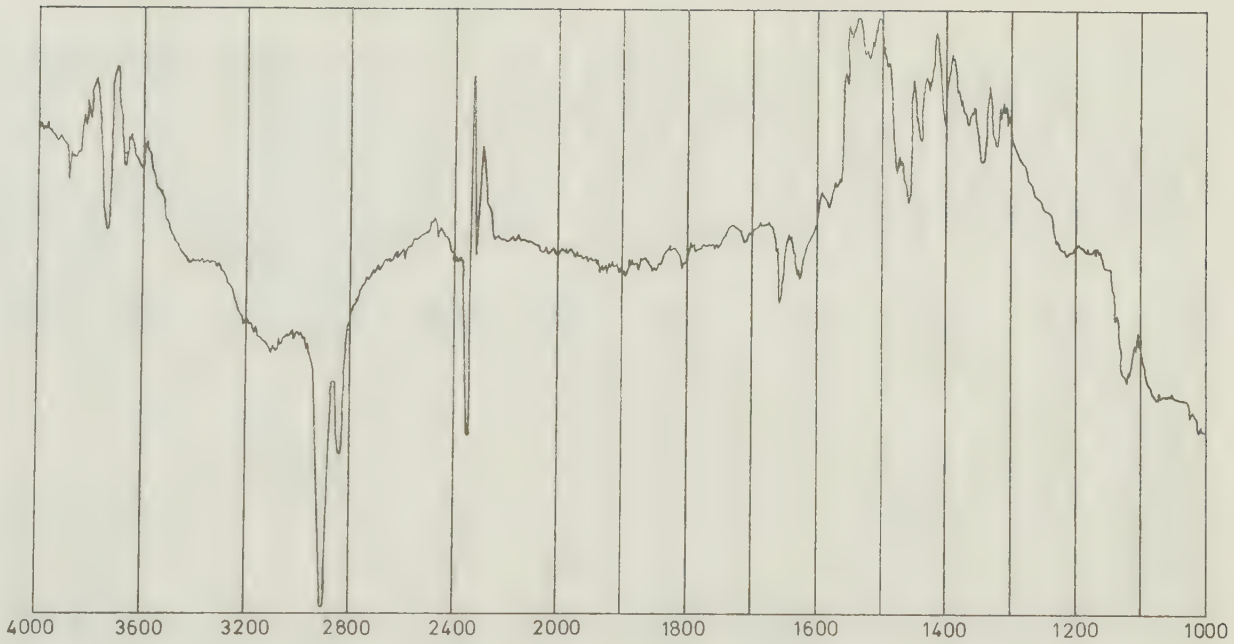
2) Druck 10^{-3} Torr sonstige Bedingungen wie oben, aber unkompensiert
Peaklagen: 2930 - 2980, 2825 - 2850, 1730 - 1745, 1670 - 1680, 1630 - 1655, 1530 - 1540
1445 - 1460, 1350 - 1365, 1270 - 1325, 1170 - 1215, 1100 - 1120, 1045 - 1100



Spektrum Nr. 15 Fe_2O_3 + Äthanol

1) Ausheiztemperatur 80° C Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 2018 Ordinatendehnung var.700
Peaklagen: 3780 - 3900, 3695 - 3745, 2980 - 3020, 2920 - 2950, 1735 - 1760, 1670 - 1705, 1615 - 1670, 1535 - 1545, 1510 - 1520, 1490 - 1505, 1445 - 1465, 1420 - 1430, 1370 - 1405, 1315 - 1350, 1210 - 1270, 1130 - 1170, 1095 - 1125, 1000 - 1065

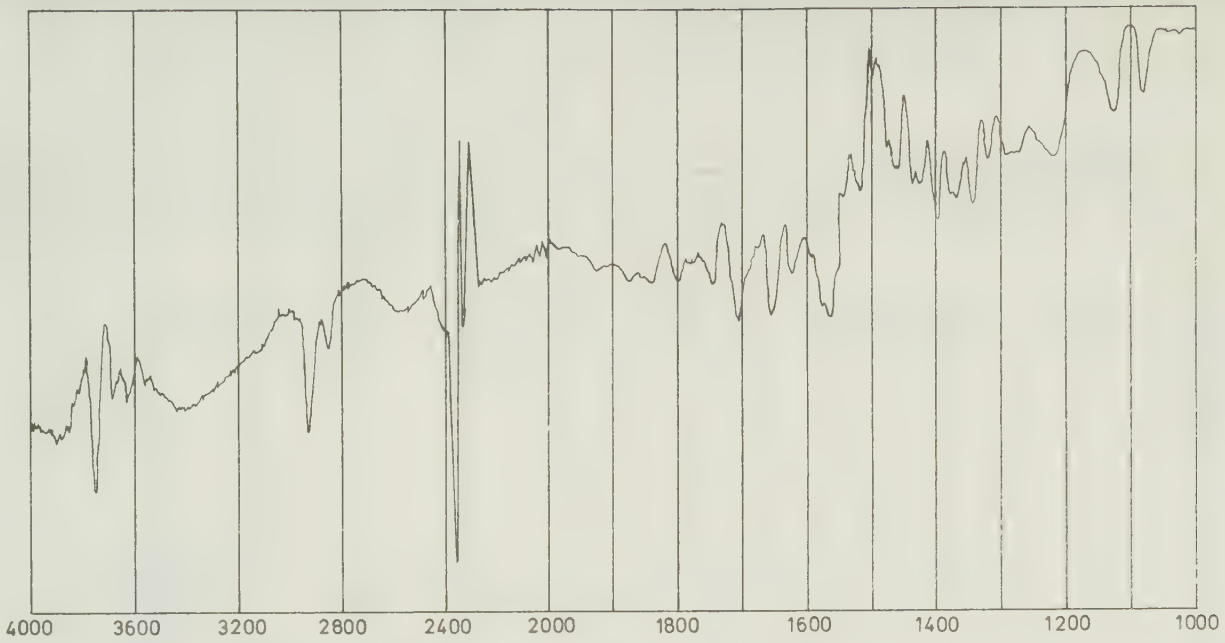
2) Temperatur 80° C Gleichgewichtsdruck von CH_3CH_2OH bei RT. Spaltprogramm 2060
Ordinatendehnung var.450 Peaklagen: 3780 - 3900, 3700 - 3740, 3640 - 3700, 3070 - 3560



Spektrum Nr. 16 Fe_2O_3 + Cyclohexanol

Raumtemperatur Druck 10^{-4} Torr Spaltprogramm 2070 Ordinatendehnung var. 360

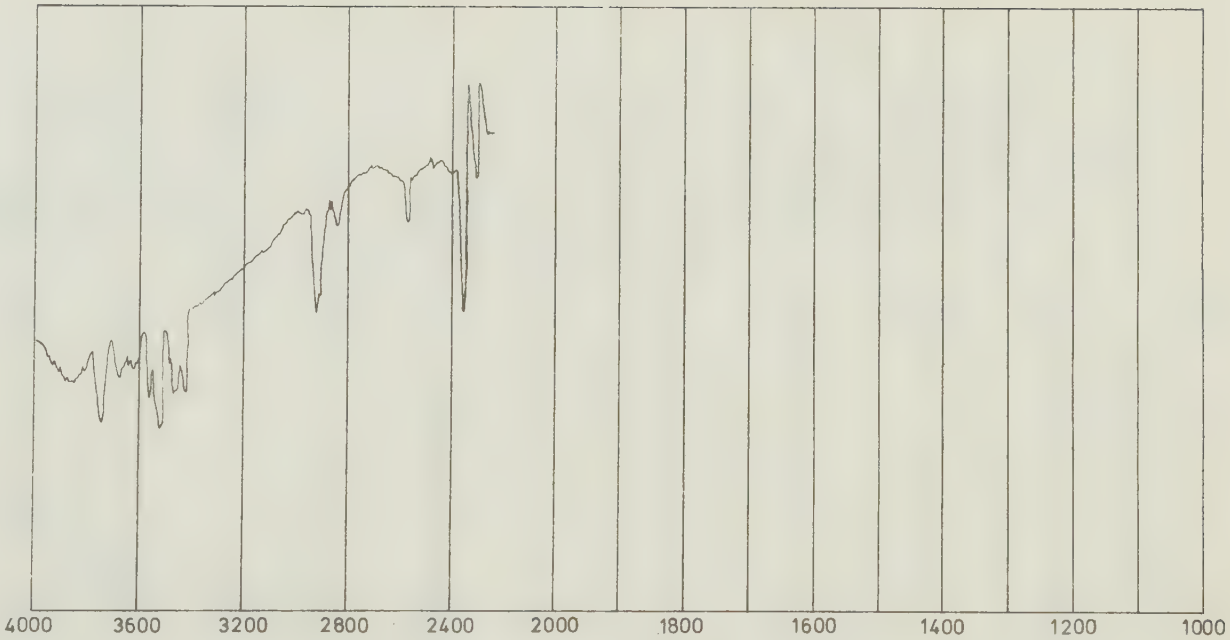
Peaklagen: 3920 - 3940, 3840 - 3890, 3710 - 3780, 3650 - 3680, 3590 - 3640, 3040 - 3160,
2870 - 2940, 2830 - 2860, 1800 - 1820, 1690 - 1730, 1645 - 1665, 1610 - 1645,
1510 - 1530, 1455 - 1485, 1435 - 1450, 1390 - 1410, 1340 - 1355, 1320 - 1330,
1200 - 1230, 1110 - 1140



Spektrum Nr. 17 Fe_2O_3 + Deutero - Cyclohexanol $C_6H_{11}OD$

Raumtemperatur Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 2055 Ordinatendehnung 450

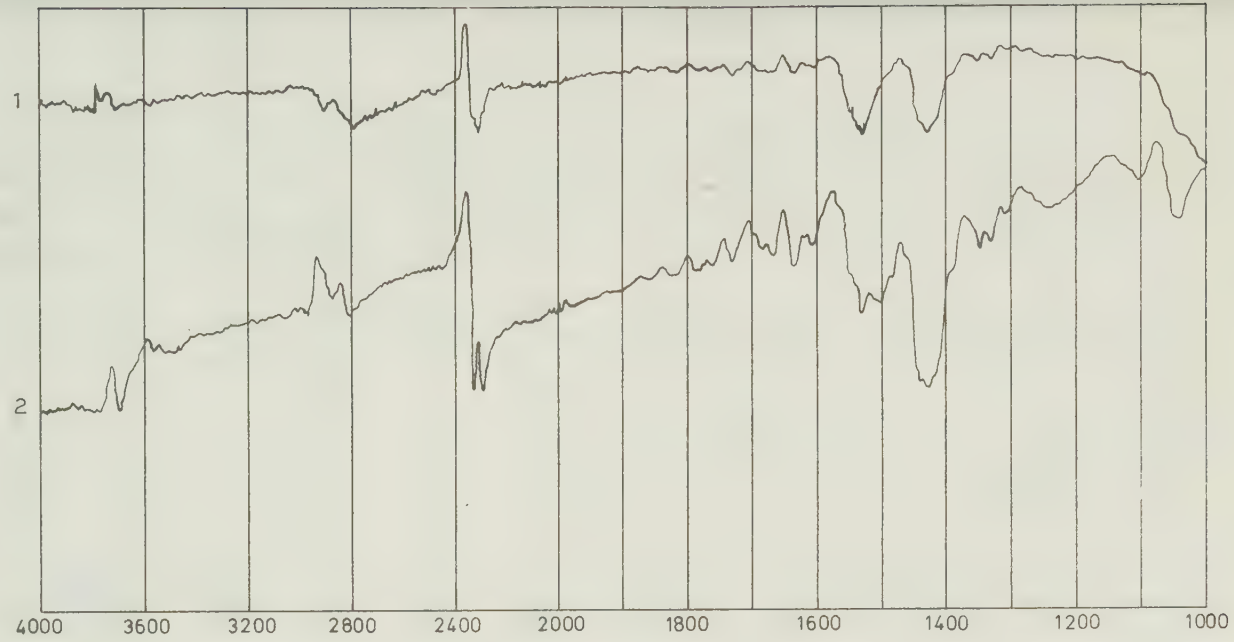
Peaklagen: 3730 - 3800, 3660 - 3700, 3610 - 3660, 3540 - 3580, 3240 - 3540, 2900 - 2960
2850 - 2880, 2460 - 2700, 1790 - 1815, 1740 - 1760, 1680 - 1725, 1640 - 1670, 1610 - 1630,
1550 - 1590, 1515 - 1530, 1495 - 1505, 1455 - 1475, 1430 - 1440, 1420 - 1430, 1390 - 1410,
1355 - 1375, 1335 - 1355, 1310 - 1330, 1255 - 1300, 1205 - 1255, 1110 - 1170, 1060 - 1100



Spektrum Nr. 18 Fe_2O_3 + Deutero - Cyclohexanol $C_6H_{11}OD$

Ausheiztemperatur 120^{o} C Druck 8×10^{-6} Torr Spaltprogramm 2060 Ordinatendehnung 450

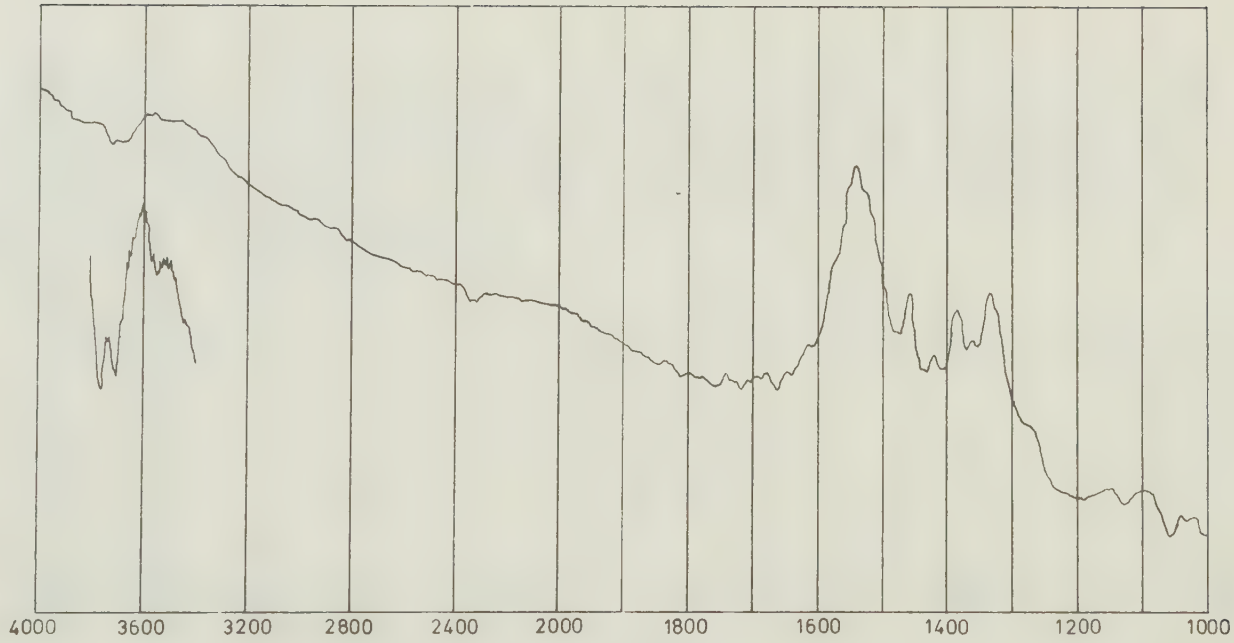
Peaklagen: 3790 - 3960, 3710 - 3790, 3650 - 3700, 3610 - 3650, 3555 - 3575, 3515 - 3555, 3450 - 3480, 3420 - 3450, 2570 - 2600



Spektrum Nr. 19 $\underline{Fe_2O_3 + \text{Allylalkohol}}$

1) Ausheiztemperatur 80° C Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 1970 Ordinatendehnung 1x
Peaklagen: 1720 - 1745, 1625 - 1650, 1600 - 1615, 1510 - 1560, 1395 - 1455, 1345 - 1365

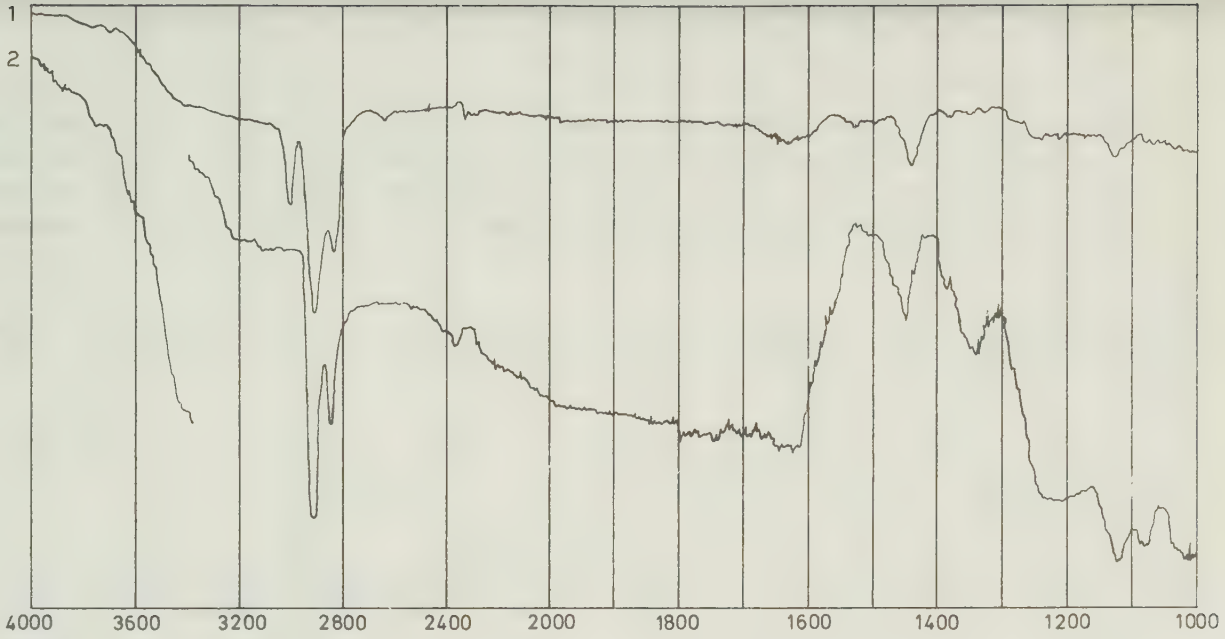
2) Ausheiztemperatur 80° C Druck 4×10^{-4} Torr Spaltprogramm 1835 Ordinatendehnung 1x
Peaklagen: 3670 - 3830, 3550 - 3590, 3050 - 3080, 2970 - 3000, 2860 - 2910, 2720 - 2840, 1680 - 1690, 1660 - 1675, 1625 - 1645, 1600 - 1615, 1205 - 1265, 1080 - 1150, 1025 - 1050



Spektrum Nr.20 Fe_2O_3 + Allylalkohol

Raumtemperatur Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 2230 Ordinatendehnung 1x/var. 585

Peaklagen: 3745 - 3790, 3690 - 3730, 3520 - 3560, 1745 - 1775, 1710 - 1725, 1645 - 1675, 1455 - 1490, 1420 - 1445, 1395 - 1315, 1360 - 1375, 1345 - 1355, 1110 - 1135, 1040 - 1065



Spektrum Nr. 21 Fe_2O_3 + Cyclohexen

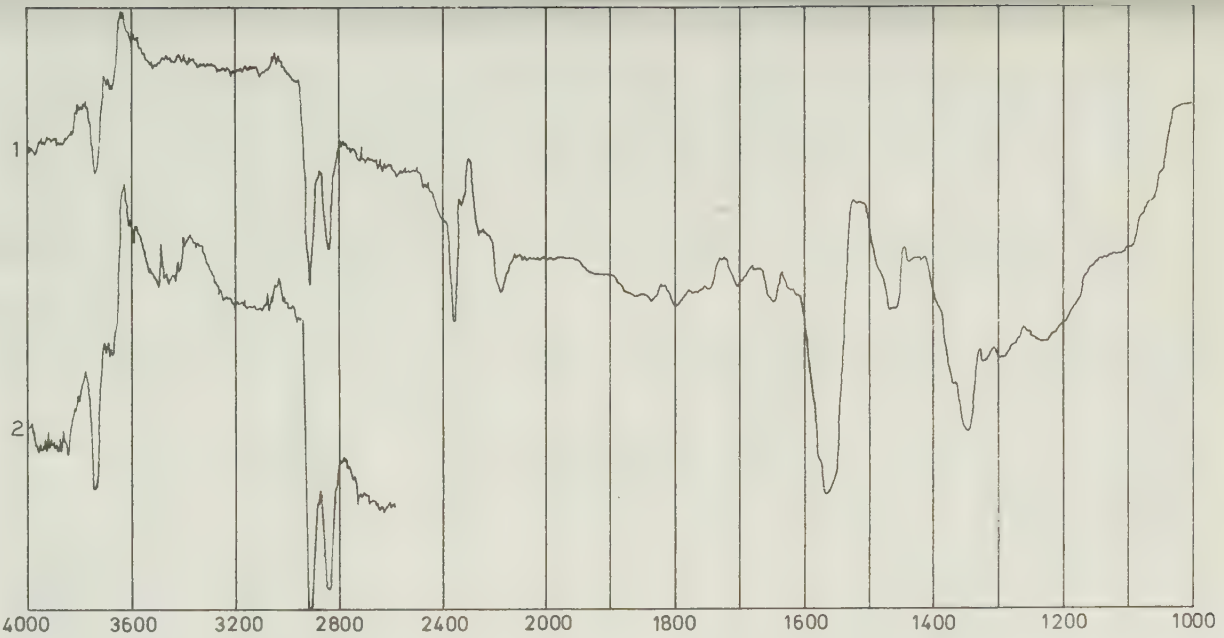
1) Temperatur 80° C Sättigungsdruck von Cyclohexen bei RT. Rotationspumpenvakuum
Spaltprogramm 2060 Ordinatendehnung 1x
Peaklagen: 3680 - 3720, 2980 - 3040, 2860 - 2940, 2820 - 2860, 2620 - 2670, 1410 - 1470, 1090 - 1145

2) Ausheiztemperatur 80° C Druck 3x 10^{-5} Torr Spaltprogramm 1980 Ordinatendehnung var.700
Peaklagen: 1310 - 1370

Spektrum Nr. 22 $Fe_2O_3 + NH_3$

1) Temperatur 60° C Druck 10^{-4} Torr Spaltprogramm 2210 Ordinatendehnung 510
Peaklagen: 3810 - 3820, 3710 - 3780, 1530 - 1620, 1450 - 1470, 1390 - 1400, 1330 - 1360

2) Temperatur 40° C Druck 100 Torr NH_3 Spaltprogramm 2140 Ordinatendehnung 530
Peaklagen: 3760 - 3820, 3700 - 3740, 3080 - 3440, 1560 - 1650, 1425 - 1500, 1270 - 1350



Spektrum Nr. 23 $Fe_2O_3 + NH_3$

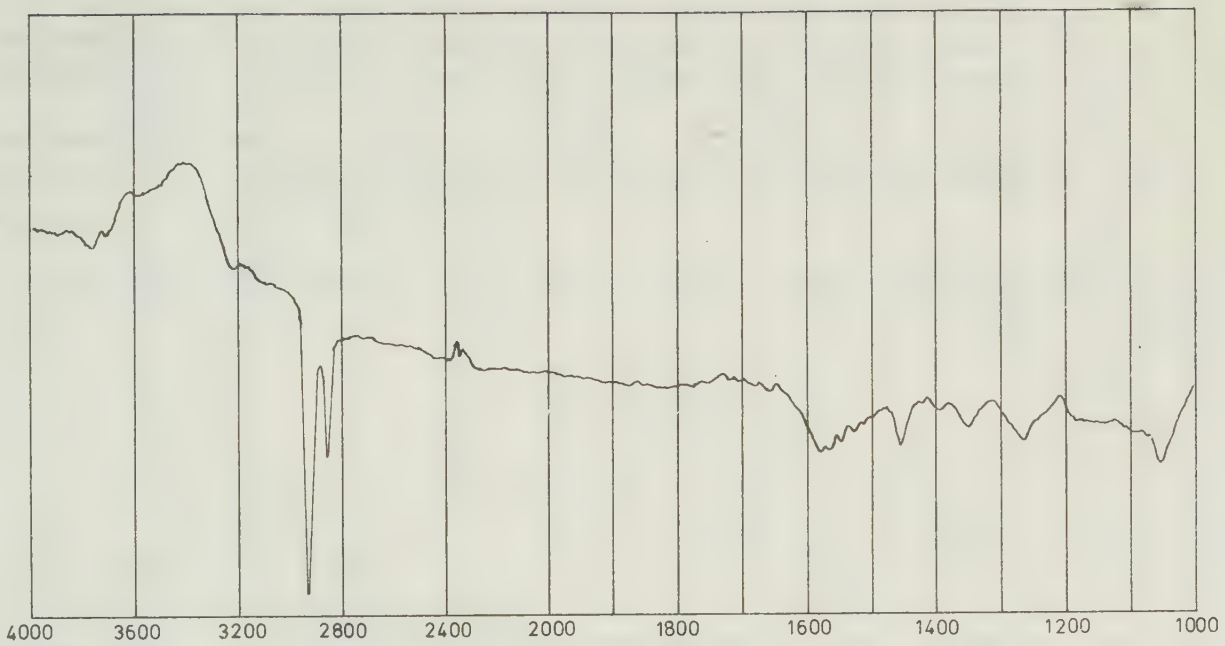
1) Temperatur 60° C Druck 8x 10^{-6} Torr Spaltprogramm 2260 Ordinatendehnung 10x
Peaklagen: 3720 - 3780, 3700 - 3720, 3670 - 3700, 3500 - 3520, 3470 - 3560, 1680 - 1715, 1635 - 1665, 1535 - 1605, 1435 - 1495, 1330 - 1380

2) Temperatur 60° C Druck 10^{-5} Torr Spaltgrogramm 2240 Ordinatendehnung 10x
Peaklagen: 3840 - 3860, 3660 - 3680, 3500 - 3570, 3420 - 3500, 3040 - 3300

Spektrum Nr. 24 Fe_2O_3 + Cyclohexylamin

1) Temperatur 60° C Druck 2x 10^{-4} Torr Spaltprogramm 2860 Ordinatendehnung var. 430
Peaklagen: 3720 - 3760, 3550 - 3570, 2890 - 3070, 2850 - 2880, 1670 - 1700,
1570 - 1610, 1520 - 1570, 1440 - 1470, 1210 - 1270

2) Raumtemperatur, Dampfdruck von $C_6H_{11}NH_2$ bei R.T., Spaltprogramm 2038, Ordinatend. var. 463
Peaklagen: 3730 - 3780, 2880 - 2950, 2830 - 2880, 1690 - 1720, 1640 - 1655, 1590 - 1635,
1445 - 1520, 1390 - 1400, 1330 - 1350, 1310 - 1330, 1220 - 1260, 1020 - 1060



Spektrum Nr. 25 Cyclohexylamin + Fe_2O_3

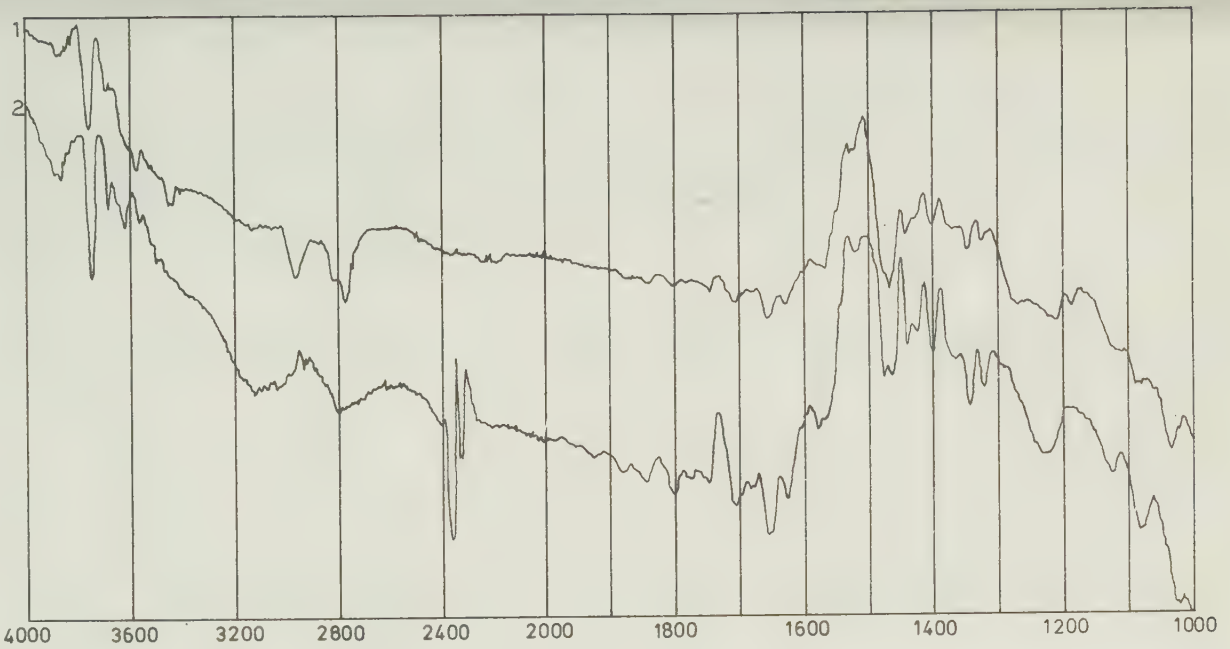
Ausheiztemperatur 100° C Druck 10^{-5} Torr Spaltprogramm 2050 Ordinatendehnung var.2 90

Peaklagen: 3740 - 3830, 3690 - 3740, 2880 - 2960, 2840 - 2880, 1435 - 1470, 1320 - 1370, 1215 - 1305, 1030 - 1065

Spektrum Nr. 26 Fe_2O_3 + Di-methyl-amin

1) Temperatur 80° C Druck 5x 10^{-2} Torr Spaltprogramm 1541 Ordinatendehnung var. 310
Peaklagen: 3780 - 3810, 3690 - 3740, 3660 - 3680, 2920 - 2960, 2740 - 2880, 1600 - 1655, 1460 - 1470

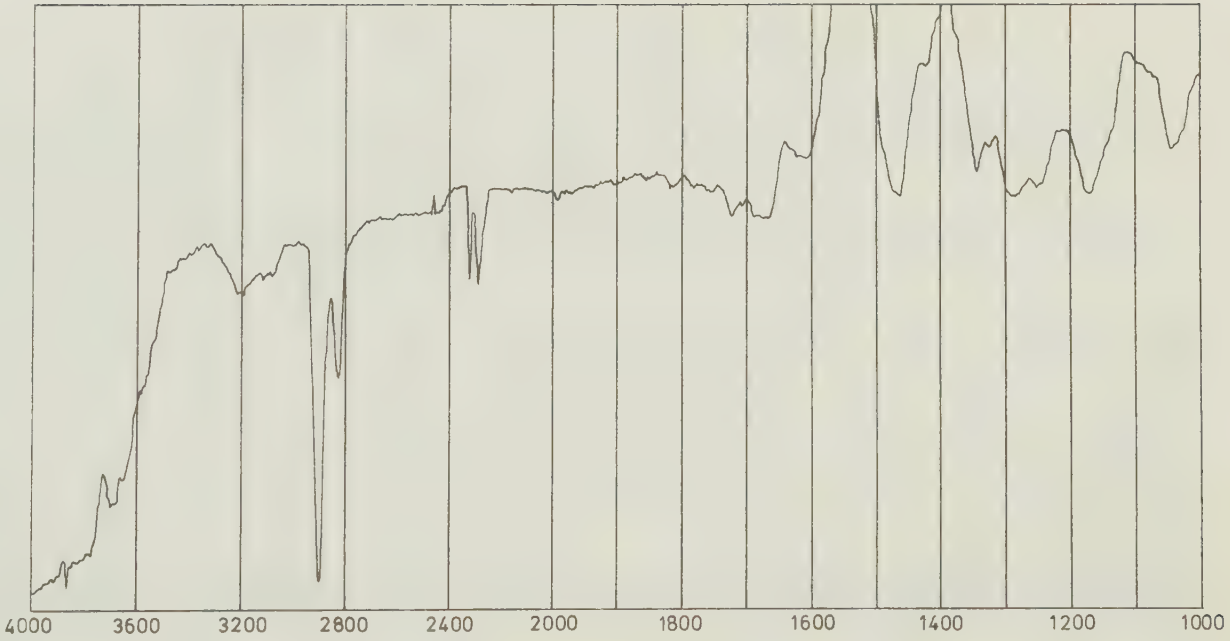
2) Temperatur 80° C Druck 4x 10^{-4} Torr Spaltgrogramm 1533 Ordinatendehnung var. 310
Peaklagen: 3780 - 3810, 3690 - 3740, 3660 - 3680, 1460 - 1475, 1445 - 1460



Spektrum Nr.27 Fe_2O_3 + Trimethylamin

1) Temperatur 100°C Gleichgewichtsdruck 40 Torr Spaltprogramm 1978 Ordinatend. var. 220
Peaklagen: 3740 - 3800, 3680 - 3700, 3580 - 3600, 3440 - 3480, 2920 - 3010, 2810 - 2830, 2760 - 2800, 1645 - 1665, 1450 - 1485

2) Ausheiztemperatur 70° C Druck 1,6 x 10^{-5} Torr Spaltprogramm 1984, Ordinatend. var. 307
Peaklagen: 3840 - 3900, 3740 - 3790, 3680 - 3700, 3610 - 3660, 3560 - 3580, 1645 - 1670, 1620 - 1640, 1450 - 1490, 1435 - 1445, 1420 - 1430, 1390 - 1410, 1345 - 1360, 1310 - 1335, 1200 - 1260, 1110 - 1140, 1055 - 1095



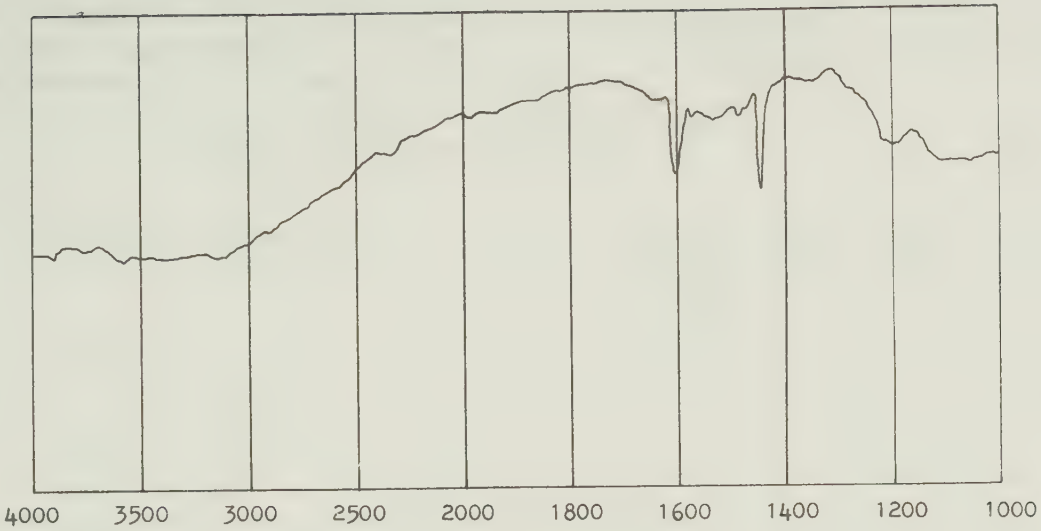
Spektrum Nr. 28 Fe_2O_3 + Pyridin

Spaltprogramm 2080 Ordinatendehnung 5x

Ausheiztemperatur 120° C Ausheizdauer 16 h Druck 10^{-5} Torr

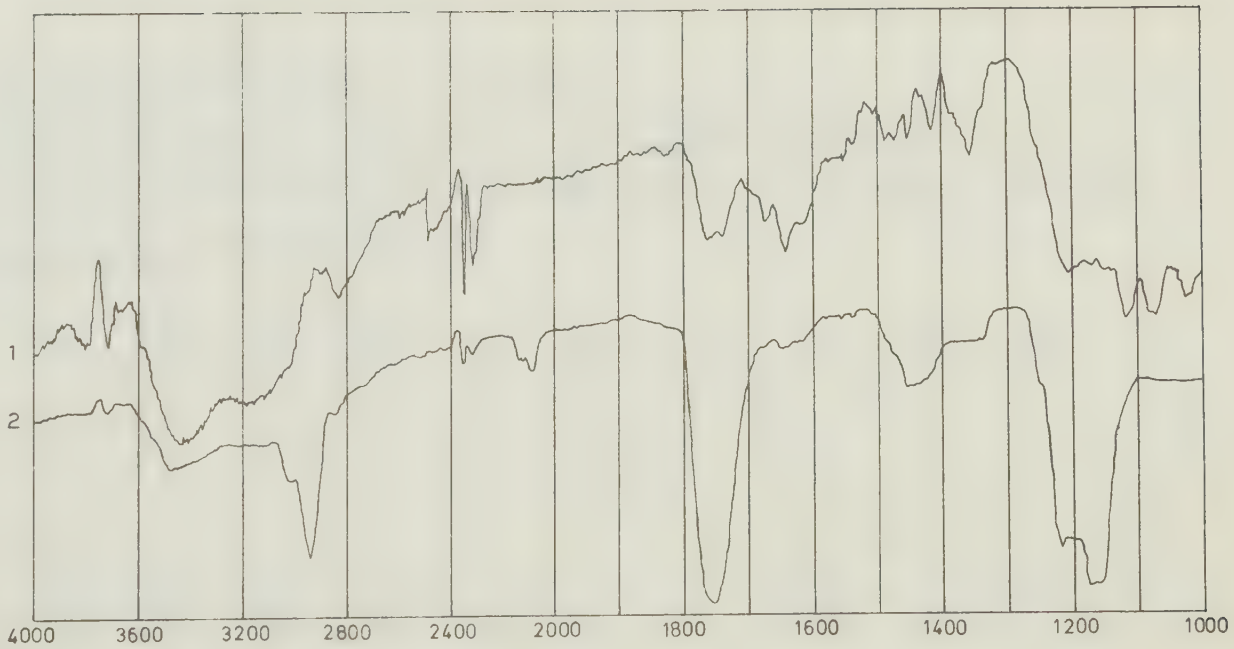
Peaklagen: 3700 - 3707, 2910, 2840, 1440 - 1510, 1330 - 1350, 1260 - 1300, 1140 - 1195, 1005 - 1065

unkompensiert



Spektrum Nr.29 Fe_2O_3 + Pyridin

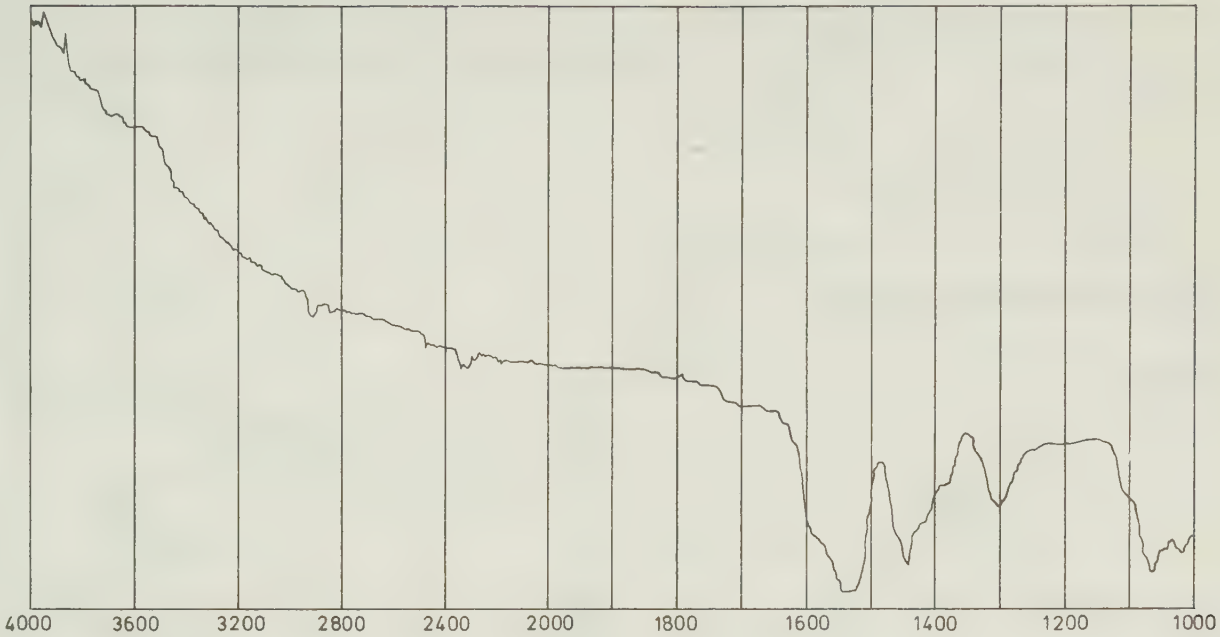
Abweichend vom üblichen Verfahren wurde eine wie unter 10.6 beschrieben präparierte Probe an Luft gepreßt, zwischen NaCl - Platten gespannt und vermessen.
Peaklagen: 1580 - 1610, 1565 - 1575, 1480 - 149o, 1430 - 1450
Das Spektrum wurde an einem PE 621 vermessen.



Spektrum Nr. 30 Fe_2O_3 + Ameisensäuremethylester

1) Raumtemperatur Reaktionsdauer 4 h Druck 8x 10^{-2} Torr
Spaltprogramm 2040 Ordinatendehnung var. 470
Peaklagen: 3780 - 3860, 3600 - 3640, 3300 - 3530, 2770 - 2880, 1710 - 1780, 1625 - 1655

2) Reaktionstemperatur 70° C Reaktionsdauer 31 h Dampfdruck von ASME bei Raumtemperatur
Spaltprogramm 1870 Ordinatendehnung var. 470
Peaklagen: 3700 - 3750, 2910 - 3000, 1680 - 1800, 1390 - 1475, 1100 - 1250

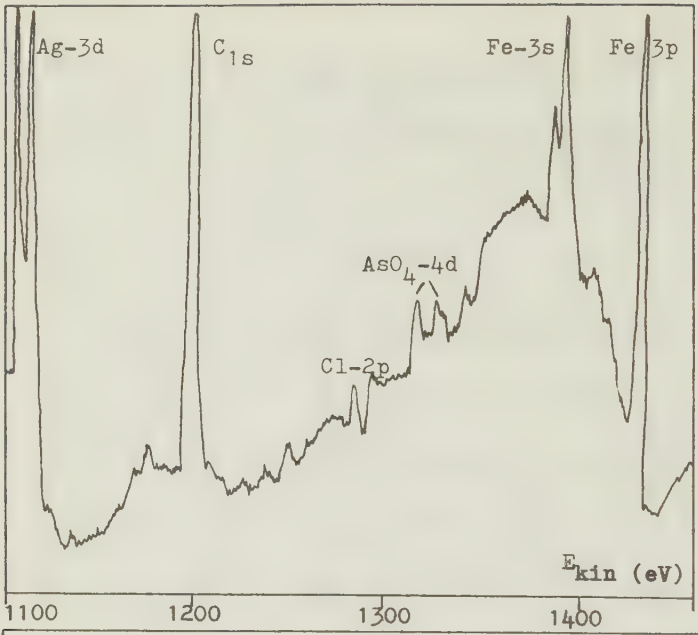


Spektrum Nr. 31 Fe_2O_3 + Essigsäureäthylester

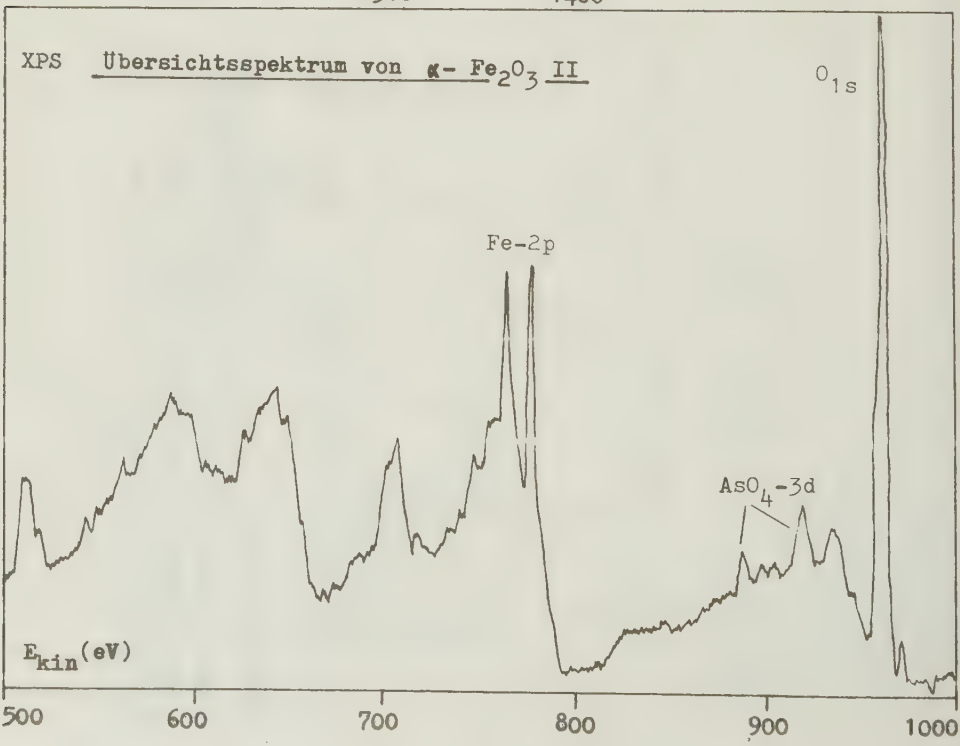
Ausheiztemperatur 100° C Druck 2x 10^{-4} Torr

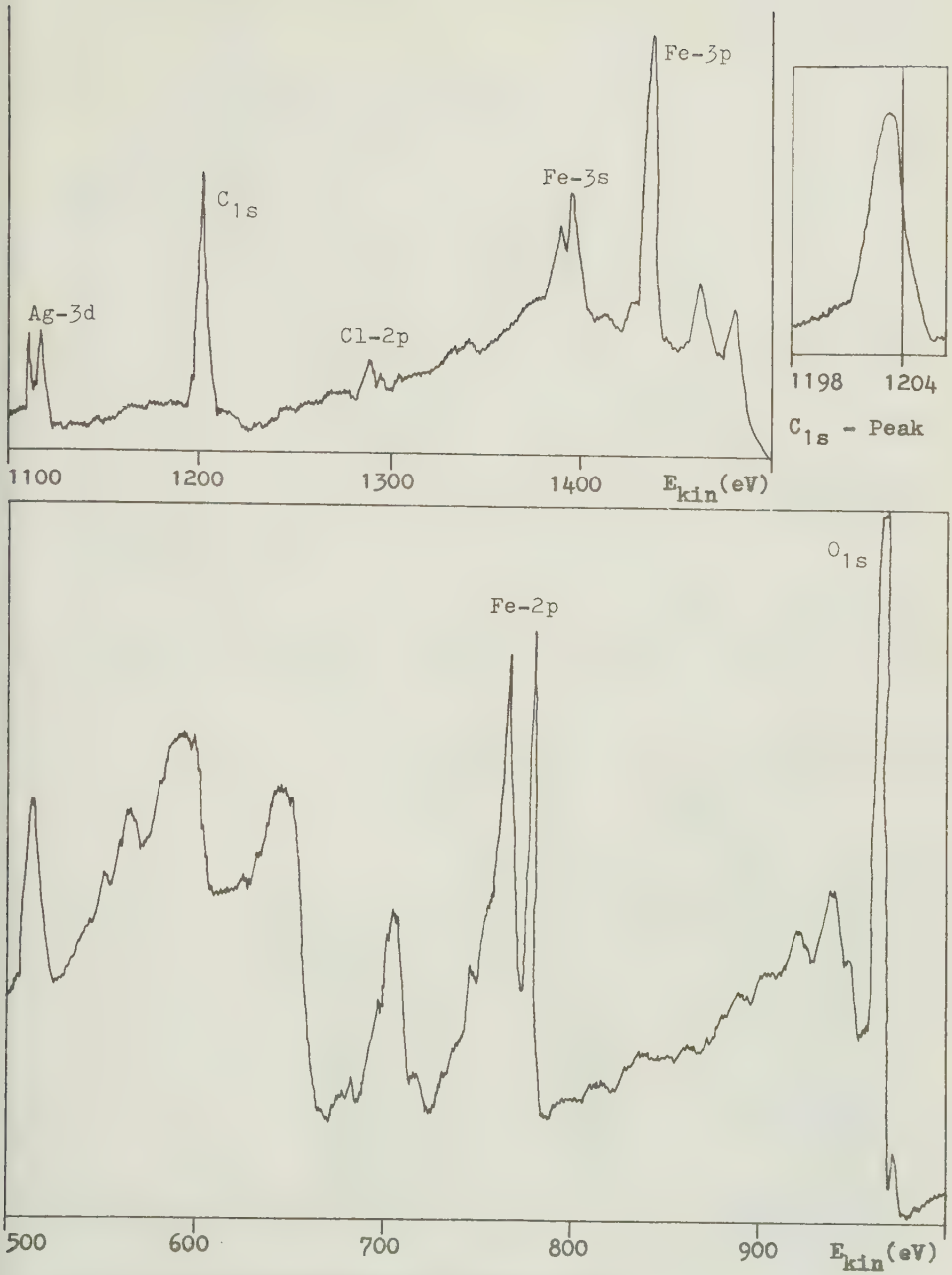
Spaltprogramm 1780 Ordinatendehnung var. 300

Peaklagen: 2900 - 2940, 2830 - 2860, 1500 - 1610, 1435 - 1460, 1265 - 1330,

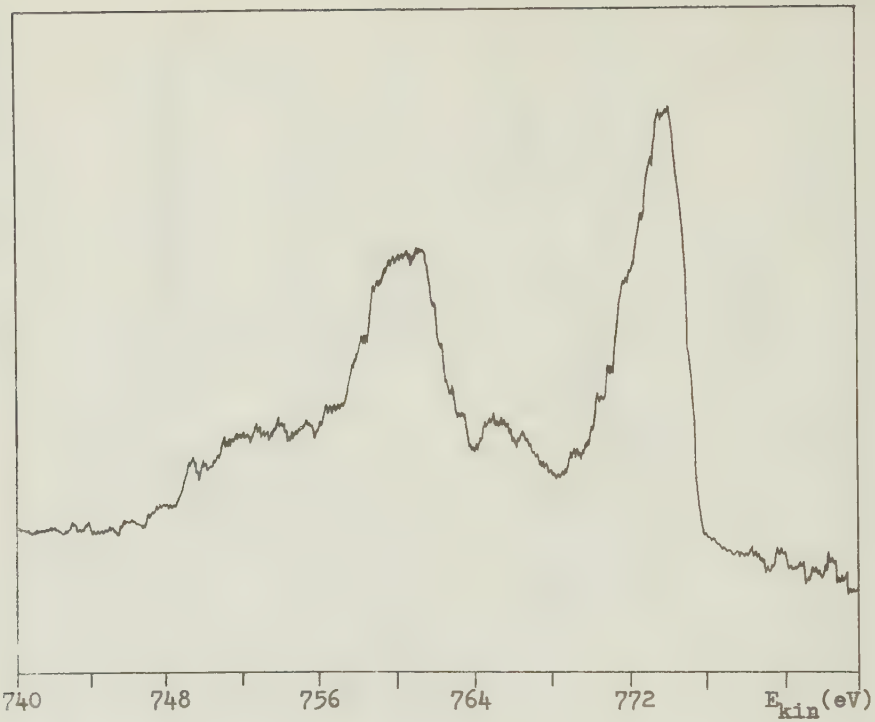

Ag-3d
C1s
Fe-3s
Fe 3p
AsO4-4d
Cl-2p
Ekin (eV)
1100
1200
1300
1400

1196
1202
C1s - Peak


XPS Übersichtsspektrum von α- Fe2O3 II
O1s
Fe-2p
AsO4-3d
Ekin(eV)
500
600
700
800
900
1000



XPS Übersichtsspektrum von α-Fe_2O_3 III

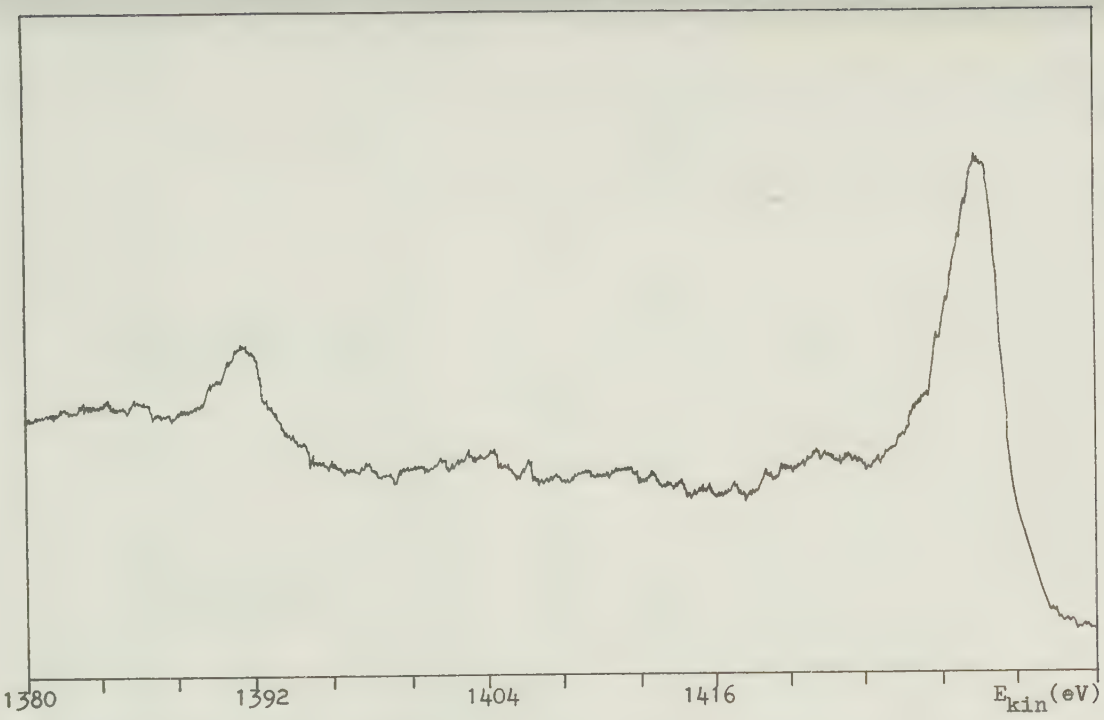


XPS $\alpha - Fe_2O_3$ II bei Raumtemperatur

2p - Region

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie eV	Bindungsenergie eV	Intensität I/Io
752.8	733.8	22.6
758.4	728.2	44.1
760.2	726.4	64.3
765.0	721.6	28.6
772.0	714.6	60.7
774.0	712.6	100.0



XPS

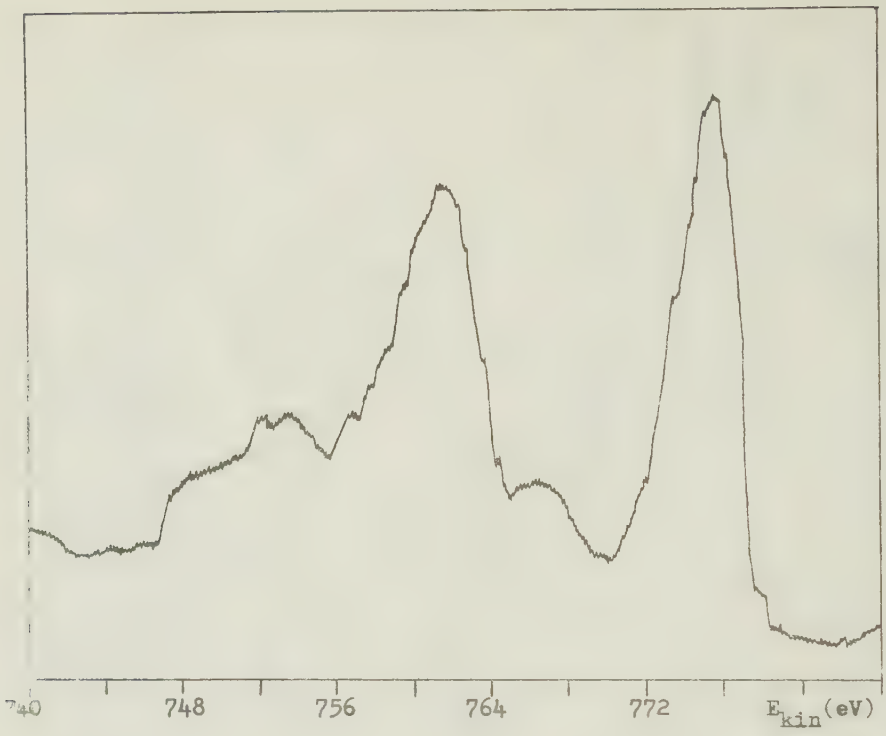
$\alpha - Fe_2O_3$ II

3s- u. 3p-Region

b. Raumtemperatur

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie (eV)	1384.0	1386.6	1390.2	1392.0	1421.8	1428.0	1430.0
Bindungsenergie (eV)	102.6	100.0	96.4	94.6	64.8	58.6	56.6
Intensität I/Io	8.3	9.5	15.5	27.4	20.2	52.4	97.6



XPS α- Fe_2O_3 III bei Raumtemperatur

2p - Region

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie eV	Bindungsenergie eV	Intensität I/Io
753.8	734.2	31.6
759.4	728.6	47.4
761.6	726.4	81.1
767.0	721.0	23.2
774.0	714.0	63.2
775.6	712.4	100.0

XPS

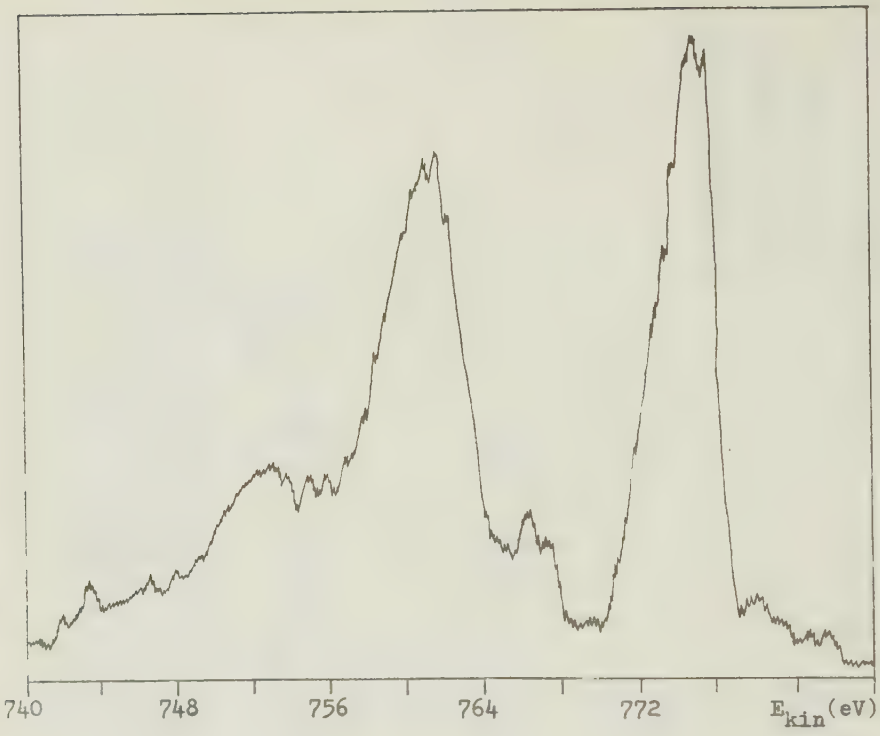
$\alpha - Fe_2O_3$ III

3s-und 3p-Region

b. Raumtemperatur

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie (eV)	1383.0	1386.4	1391.4	1392.8	1423.0	1429.4	1431.2
Bindungsenergie (eV)	105.0	101.6	96.6	95.2	65.0	58.6	56.8
Intensität I/Io	9.5	14.7	20.0	30.5	12.6	43.2	85.2

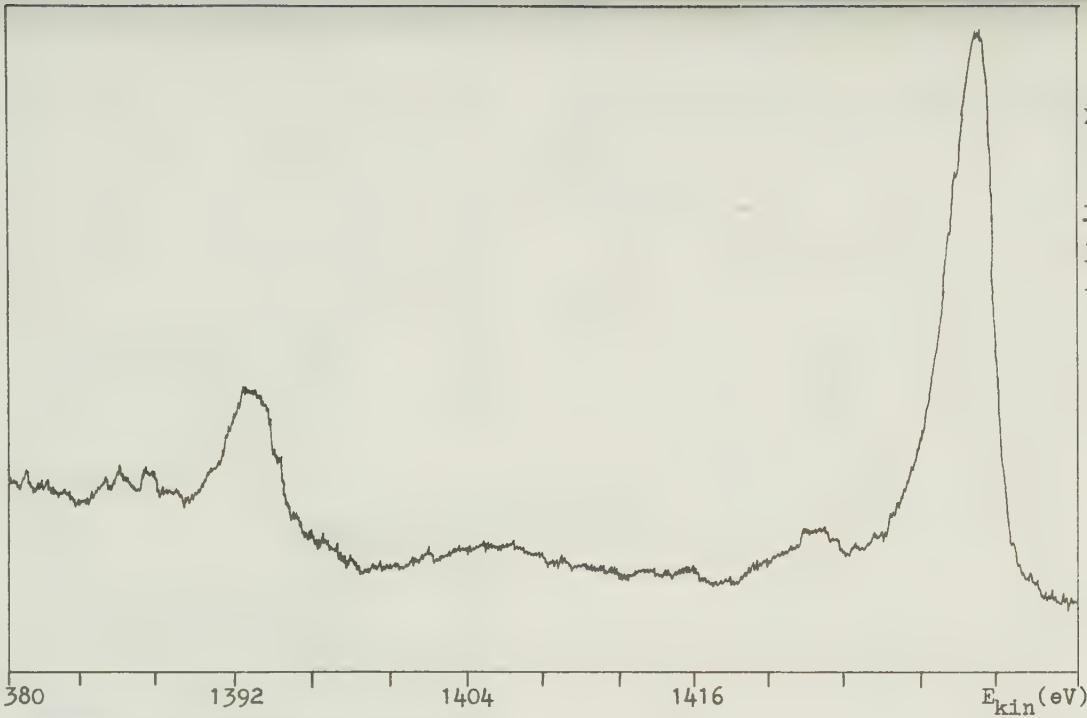


XPS α- Fe_2O_3 III + Cyclohexanol bei Raumtemperatur

2p - Region

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie eV	Bindungsenergie eV	Intensität I/Io
752.6	733.0	28.5
759.4	726.2	56.0
761.4	724.2	75.9
766.6	719.0	19.8
733.0	712.6	63.8
775.2	710.4	100.0



XPS

α - Fe_2O_3 III

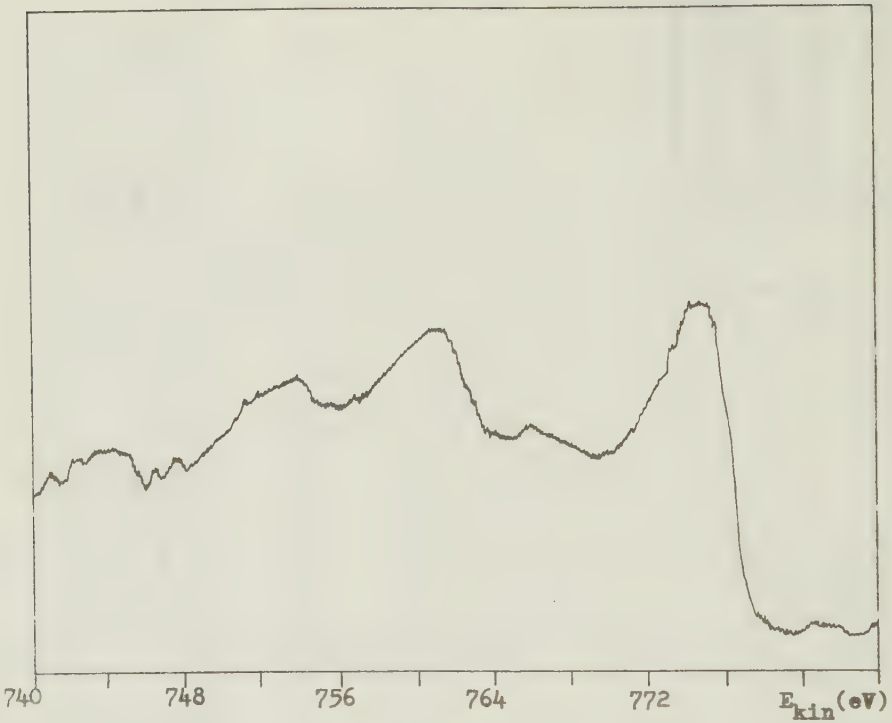
+ Cyclohexanol

3s- und 3p-Region

b. Raumtemperatur

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie (eV)	1386.0	1388.2	1391.4	1392.8	1423.4	1429.2	1430.8
Bindungsenergie (eV)	99.6	97.4	94.2	92.8	62.2	56.4	54.8
Intensität I/Io	5.2	4.3	9.5	31.0	9.5	67.2	91.4



XPS α- Fe_2O_3 III + Acetanhydrid bei Raumtemperatur

2p - Region

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie eV	Bindungsenergie eV	Intensität I/Io
753.6	732.2	28.3
759.4	726.4	38.0
761.4	724.4	45.7
766.0	719.8	29.4
773.0	712.8	47.8
774.6	711.2	60.9

XPS

α - Fe_2O_3 III

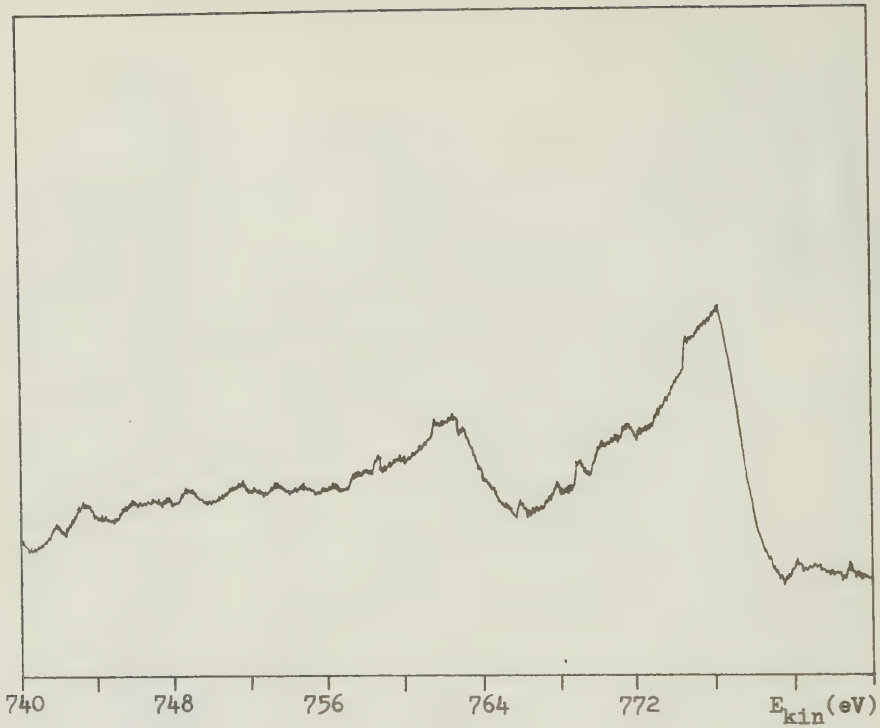
+ Acetanhydrid

3s- und 3p-Region

bei Raumtemperatur

Peaklagen mit Aufladungskorrektur

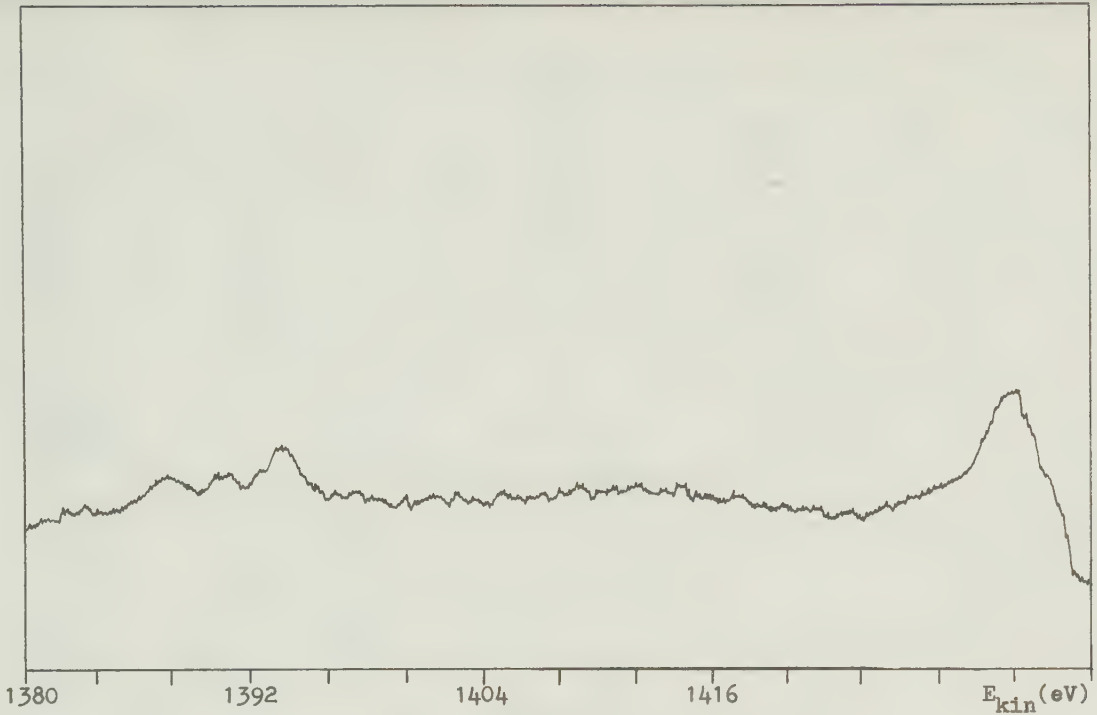
kinetische Energie (eV)	1386.6	1391.0	1392.6	1422.4	1429.4	1431.0
Bindungsenergie (eV)	99.2	94.8	93.2	63.4	56.4	54.8
Intensität I/Io	12.0	17.4	27.2	12.0	65.2	100.0



XPS Eisenoxalat bei Raumtemperatur
2p - Region

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

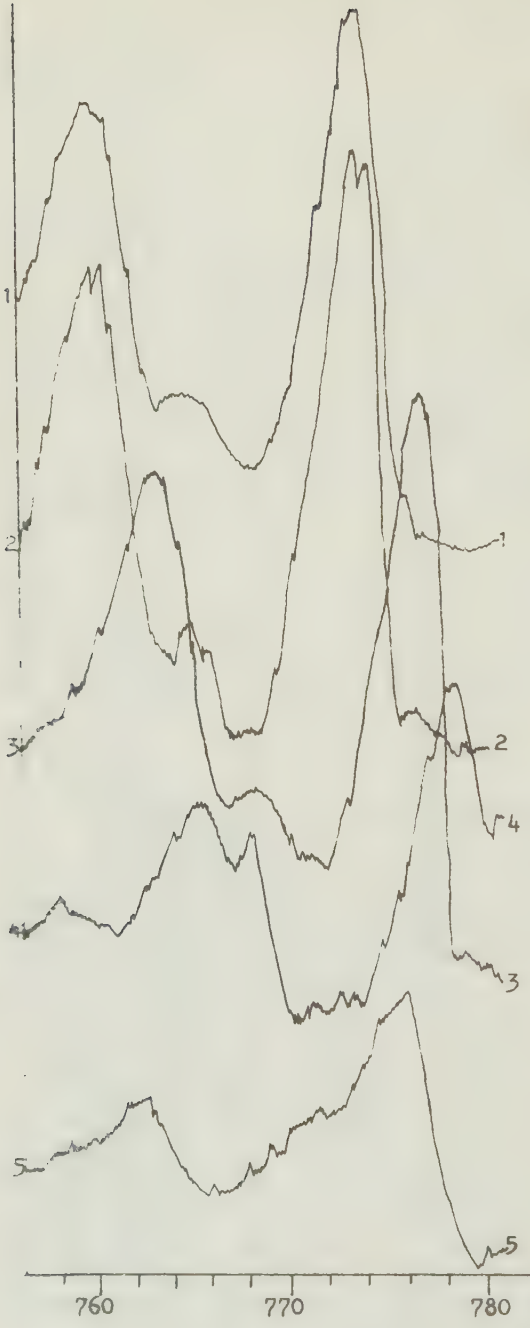
kinetische Energie eV	Bindungsenergie eV	Intensität I/Io
759.0	727.6	25.0
761.8	724.8	45.8
771.2	715.4	43.8
774.0	712.6	70.8
776.0	710.6	100.0



XPS
Eisenoxalat
3s- und 3p-Region
b. Raumtemperatur

Peaklagen (mit Aufladungskorrektur)

kinetische Energie (eV)	1387.8	1390.4	1392.6	1393.8	1427.2	1431.0	1432.2
Bindungsenergie (eV)	98.8	96.2	94.0	92.8	59.4	55.6	54.4
Intensität I/Io	14.6	10.4	14.6	22.9	16.7	47.2	62.5



XPS

Vergleichende Darstellung in einer um den Aufladungseffekt korrigierten Form

1) $\alpha - Fe_2O_3$ III (RT)

2) $\alpha - Fe_2O_3$ III + Cyclohexanol (RT)

3) $\alpha - Fe_2O_3$ III + Cyclohexanol +(180° C)

4) V4A - Stahl (RT)

5) Eisenoxalat (RT)

Literatutverzeichnis

1) G.Ertl, J.Küppers, Low energy electrons and surface chemistry Verlag Chemie (1974)
2) U. Schwertmann, W. Rolf, Int. Congr. Soil Sci. 1 645
3) Arm. Weiss, Z. anorg. Chem. 299 92 (1959)
4) M.S. Frant, J.W. Ross Science 154 1553 (1966)
5) H. Hermann, H.P. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. 368 73(1969)
6) H. Hermann. H.P. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. 352 156 (1967)
7) R. Sappok, Dissertation Heidelberg (1965)
8) Arnett, P. Mc. Duggleby, Anal. Chem. 35 1420 (1963)
9) H. Steinle, Dissertation, München (1975)
10) F. Vieböck, A. Schwappach, Ber. 63 2818, 3207 (1930)
11) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
12) H.P. Boehm, W.Gromes, Angew. Chem. 71 65 (1959)
13) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 1 436
14) Dubois, H.D. Skoog, Analxt. Chem. 20 624 (1948)
15) L.F. Fieser, M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie
16) K. Janßen, Dissertation, München (1975)
17) V. M. Mathieu, J. Chim. Phys. Pyysicochim. Biol. 66 611 (1969)
18) G. Klinger Z. anorg. Chem. 27 7 (1914)
19) Flaig-Baumann, H.P. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. 372 304 (1970)
20) H. Knözinger, Acta Cient. Venezolana 24 76 (1973)
21) A.V. Kiselev, V.I. Lygin, Infrared Spectra of Surface-componds, Halsted Press (1972)
22) A.V. Kiselev, V.I. Lygin, Kolloidn. Zh. 22 403 (1960)
23) G.K. Boreskov, V.N. Filimonov DAN SSSR 156 901 (1964)
24) H. Knözinger, Advan. Catal. 25 222 (1976)
25) H. Dunken, P. Fink, E. Pilz, Chem. Techn. 18 490 (1966)
26) J.B. Peri J. Phys. Chem. 69 220 (1965)
27) A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, Spectroscopy Letters 12 477 (1972)
28) M. Cardona, L. Ley, Photoemission in Solids, Springer-Verlag (1978)
29) K. Sigbahn Physica Scripta 1 55 (1970)
30) J.W.T. Redgeway, D. Haneman, Surface Science 26 451
31) M.F.Ebel, H. Hebel, J.l.Spec. 3 169 (1974)
32) R. Schloegl Uni. München, persönliche Mitteilung

Lebenslauf

Zur Person:

Name	Rauscher Manfred
Geburtsdatum	16.8.1943
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Eltern	Rauscher Jakob
	Rauscher Margarethe, geb. Enthofer

Schulbildung:

1949 - 1953	Volksschule in München
1953 - 1962	Oberrealschule an der Frühlingsstraße
	Klenze - Oberrealschule

Studium:

1962 - 1972	Studium der Chemie
SS 1965	nicht immatrikuliert
April 1967	Diplom - Vorprüfung
Dezember 1970	Diplom - Hauptprüfung
1971 - 1972	Diplomarbeit am Institut für anorganische Chemie bei Prof. Dr. H.P. Boehm
1972 - 1978	Promotionsarbeit am gleichen Institut bei Prof. Dr. H.P. Boehm

Berufstätigkeit:

1971 - 1975	wissenschaftliche Hilfskraft
1975 - 1978	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten